可溶性耐熱性高分子の合成と性質に関する研究

1995年1月

千葉大学大学院自然科学研究科
物理・物質科学専攻　物質機能科学
笹島康夫

(1)

（千葉大学学位申請論文）

可溶性耐熱性高分子の合成と性質に関する研究

１９９５年１月

千葉大学大学院自然科学研究科
数理・物質科学専攻　物質機能科学
笠　嶋　義　夫

目次

1章　緒論　1

2章　4,4"-ジアミノ-o-テルフェニルからの芳香族ポリアミド及びポリイミドの合成と性質

2－1　緒言　19
2－2　結果と考察　24
2－2－1　4,4"-ジアミノ-o-テルフェニル５０の合成　24
2－2－2　4,4"-ジベンズアミド-o-テルフェニル６３の合成　27
2－2－3　4,4"-ジアミノ-o-テルフェニルからのポリアミド５５の合成　27
2－2－4　4,4"-ジアミノ-o-テルフェニルからのポリアミド５５の性質　30
2－2－4－1　ポリアミドの溶解性　30
2－2－4－2　ポリアミドの耐熱性　32
2－2－5　4,4"-ジアミノ-o-テルフェニルとp-フェニレンジアミンの混合ジアミンからのコポリアミド５９の合成と性質　35
2－2－6　4,4"-ジフタルイミド-o-テルフェニル６４の合成　39
2－2－7　4,4"-ジアミノ-o-テルフェニルからのポリイミド５８の合成　40
2－2－8　4,4"-ジアミノ-o-テルフェニルからのポリイミド５８の性質　44
2－2－8－1　ポリイミドの溶解性　44
2－2－8－2　ポリイミドの耐熱性　46
2－2－9　4,4"-ジアミノ-o-テルフェニルと4,4'-[イソプロピリデンビス(1,4-フェニレンオキシ)]ジアニリンの混合ジアミンからのコポリイミド６０の合成と性質　48
2－3　実験　51
2－3－1　4,4"-ジアミノ-o-テルフェニル５０の合成　51
2－3－1－1　4,4"-ジニトロ-o-テルフェニル６２の合成　51
2－3－1－2　4,4"-ジアミノ-o-テルフェニル５０の合成　52
2－3－2　4,4"-ジベンズアミド-o-テルフェニル６３の合成　53
2－3－3　直接重縮合法による4,4"-ジアミノ-o-テルフェニルからのポリアミド５５の合成　54
2－3－4　低温溶液重縮合法による4,4"-ジアミノ-o-テルフェニルからのポリアミド５５の合成　54
2－3－5　4,4"-ジフタルイミド-o-テルフェニル６４の合成　55
2－3－6　4,4"-ジアミノ-o-テルフェニルからのポリイミド５８の合成　56

2－3－7　測定機器　57

3章　4,4"-o-テルフェニルジカルボン酸ジクロリドからのポリアミドの合成と性質
3－1　緒言　58
3－2　結果と考察　61
3－2－1　4,4"-o-テルフェニルジカルボン酸ジクロリド５１の合成　61
3－2－2　4,4"-o-テルフェニルジカルボン酸ジアニリド７１の合成　62
3－2－3　4,4"-o-テルフェニルジカルボン酸ジクロリドからのポリアミド６６の合成　65
3－2－4　4,4"-o-テルフェニルジカルボン酸ジクロリドからのポリアミド６６の性質　67
3－2－4－1　ポリアミドの溶解性　67
3－2－4－2　ポリアミドの耐熱性　70
3－2－4－3　ポリアミドの結晶性　73
3－3　実験　74
3－3－1　4,4"-o-テルフェニルジカルボン酸ジクロリド５１の合成　74
3－3－1－1　4,4"-ジブロモ-o-テルフェニル６９の合成　74
3－3－1－2　4,4"-o-テルフェニルジカルボン酸７０の合成　74
3－3－1－3　4,4"-o-テルフェニルジカルボン酸ジクロリド５１の合成　75
3－3－2　4,4"-o-テルフェニルジカルボン酸ジアニリド７１の合成　75
3－3－3　4,4"-o-テルフェニルジカルボン酸ジクロリドからのポリアミド６６の合成　76
3－3－4　測定機器　77

4章　2,5-トリプチセンジアミン (9,10-ジヒドロ-9,10-o-ベンゼノアントラセン-1,4-ジアミン)からのポリアミド及びポリイミドの合成と性質
4－1　緒言　78
4－2　結果と考察　83
4－2－1　2,5-トリプチセンジアミン５２の合成　83
4－2－2　2,5-ジベンズアミドトリプチセン８０の合成　83
4－2－3　2,5-トリプチセンジアミンからのポリアミド７２の合成　85
4－2－4　2,5-トリプチセンジアミンからのポリアミド７２の性質　87
4－2－4－1　ポリアミドの溶解性　87
4－2－4－2　ポリアミドの耐熱性　89
4－2－5　2,5-ジフタルイミドトリプチセン８１の合成　91
4－2－6　2,5-トリプチセンジアミンからのポリイミド７４の合成　91
4－2－7　2,5-トリプチセンジアミンからのポリイミド７４の性質　93

４－２－７－１　ポリイミドの溶解性　93
４－２－７－２　ポリイミドの耐熱性　96
４－２－７－３　ポリイミドの結晶性　96
４－３　実験　97
４－３－１　2,5-トリプチセンジアミン５２の合成　97
４－３－２　2,5-ジベンズアミドトリプチセン８０の合成　98
４－３－３　直接重縮合法による2,5-トリプチセンジアミンからのポリアミド７２の合成　99
４－３－４　低温溶液重縮合法による2,5-トリプチセンジアミンからのポリアミド７２の合成　99
４－３－５　2,5-ジフタルイミドトリプチセン８１の合成　100
４－３－６　2,5-トリプチセンジアミンからのポリイミド７４の合成　101
４－３－７　測定機器　102

５章　2,7-トリプチセンジアミン (9,10-ジヒドロ-9,10-o-ベンゼノアントラセン-1,5-ジアミン)からのポリアミド，ポリイミドの合成と性質
５－１　緒言　104
５－２　結果と考察　108
５－２－１　2,7-トリプチセンジアミン５３の合成　108
５－２－２　2,7-ジベンズアミドトリプチセン９３の合成　108
５－２－３　2,7-トリプチセンジアミンからのポリアミド８２の合成　110
５－２－４　2,7-トリプチセンジアミンからのポリアミド８２の性質　112
５－２－４－１　ポリアミドの溶解性　112
５－２－４－２　ポリアミドの耐熱性　114
５－３　実験　117
５－３－１　2,7-トリプチセンジアミン５３の合成　117
５－３－２　2,7-ジベンズアミドトリプチセン９３の合成　120
５－３－３　低温溶液重縮合法による2,7-トリプチセンジアミンからのポリアミド８２の合成　121
５－３－４　測定機器　121

６章　総括　123

文献　132

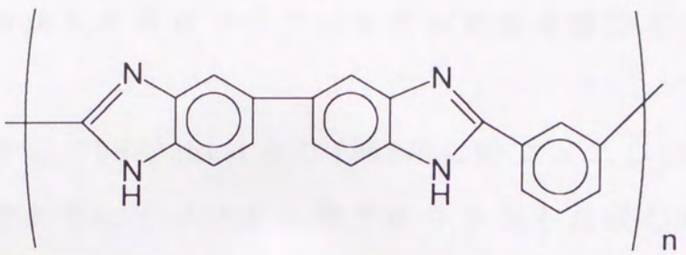
発表論文　144

1章　緒論

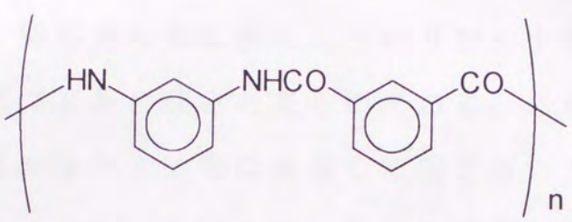
耐熱性有機高分子材料はその軽量さから、無機材料にとって代わる新しい耐熱性材料として注目を浴びてきた。特に1960年代は宇宙開発研究が盛んに行われており、軽量でかつ優れた耐熱性を持つ素材が必要とされた。

その中で耐熱性有機高分子材料として最初に注目を浴びたのは1961年Marvelらの報告[1]したポリベンズイミダゾール(1)であった。このポリマーは融点が770℃以上であり、900℃以上でも完全に分解しない[2]という従来の有機高分子材料に比べてはるかに高い耐熱性を有していたために、一躍脚光を浴びた。またこのポリベンズイミダゾールの合成は逐次重合による新規ポリマーの合成という点からも画期的であり、きわめて興味深いものであった。その理由はこのモノマーである3,3'-ジアミノベンジジンはアミノ基を4つ有する4官能性化合物という点である。ポリベンズイミダゾールが合成される以前では、Floryが提唱したゲル化理論[3]において3官能性以上の多官能性化合物をモノマーとして用いると3次元架橋構造を有するポリマーが生成することが示されており、3,3'-ジアミノベンジジンのような4官能性モノマーでは直鎖状ポリマーが得られることは不可能とされていた。

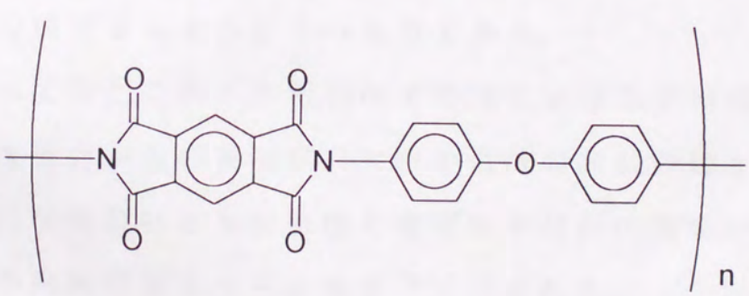
Marvelらはポリベンズイミダゾールの合成によって分子間架橋反応よりも分子内反応が優先するような条件下では3官能性以上の多官能性化合物からでも直鎖状ポリマーが得られることを証明



1



2



3

し、逐次重合からの新規ポリマーを合成する可能性を大きく広げた。

これと前後してDu Pont社より1960年にm-フェニレンジアミンとイソフタル酸またはイソフタル酸クロリドから合成した芳香族ポリアミド(２)[4]が、1962年に4,4'-ジアミノジフェニルエーテルと無水ピロメリット酸から合成した芳香族ポリイミド(３)[5]が報告された。特にこのポリイミド(３)はMarvelらの考えを踏襲したもので、モノマーの一つに４官能性化合物である無水ピロメリット酸が用いられ、開環重付加反応によりポリアミド酸を合成した後分子内閉環反応により合成されたものである。このとき三次元化よりも閉環反応の方が立体的に優先して起こる。これらポリアミド(２)、ポリイミド(３)のいずれも剛直な構造のために高い耐熱性を有していたが、それ以上に大きな特徴は新しい重合法として界面重合法[6)8)]と低温溶液重合法[7)8)]の２法により、従来の溶融重縮合法よりもきわめて容易でしかも高重合度のポリマーが逐次重合から合成できるようになった点である。

以上述べてきたこれらの報告はその後における重縮合や重付加などの逐次重合からの新規ポリマーの合成の発展の礎となり、この後工業的な要請により耐熱性有機高分子材料の開発が急速に進み、種々の耐熱性ポリマーが報告[9)~17)]された。

耐熱性高分子材料の分子設計において考慮しなければならない高温での劣化の要因は、物理的変化によるものと化学的変化によるものとがある[10)17)]。分子運動による変化や高分子の凝集により生ずる物理的変化では融解やガラス転移が挙げられる。融点

(T_m)は熱力学的に示すと$T_m=\Delta H_m/\Delta S_m$($\Delta H_m$は融解エンタルピー，$\Delta S_m$は融解エントロピー)で表され、ガラス転移点($T_g$)は経験則として$T_g/T_m=0.58\sim0.78$[18)19)]が成立する。故に$T_m$,$T_g$を高くするためには$\Delta S_m$を小さくするか、$\Delta H_m$を大きくする方法を用いなければならない。

ΔS_mには融解して分子の配座が自由になるためのエントロピー増加、分子全体が動きうるための並進エントロピー、体積増加によるエントロピーの三要素がある。このうち高分子では配座エントロピーの影響がもっとも大きい[20)]。これを小さくするためには形態の自由度の変化をより小さくする必要がある。それには分子鎖中に芳香環や複素環構造などの剛直な構造を導入するか、自由回転を妨げるようなかさ高い置換基を導入し、分子鎖の回転の自由度を拘束することなどが挙げられる[10)]。ただし分子鎖の自由回転を障害するような位置でない場合や、あまりにかさ高すぎると分子鎖間で反発しあったり、凝集力が低下する。また分子構造の対称性が高いほどΔS_mは小さくなる。

ΔH_mは分子間凝集力に起因するものであり、分子間相互作用の大きいものほどΔH_mは大きくなる。分子間相互作用として考えられるものに、分子間水素結合と双極子-双極子相互作用がある。分子間水素結合を誘起させるためにはアミド結合、ウレタン結合などを導入しなければならない。双極子-双極子相互作用を引き起こす官能基としては極性の大きい官能基、例えばアミド基、イミド基、ニトリル基、複素環、ハロゲノ基などが挙げられる。

化学的変化は高分子の熱分解や酸化反応によるものである。こ

れらの反応に及ぼす因子としては、高分子を構成する原子間の結合エネルギーや高分子骨格構造の有する共鳴エネルギーなどが重要となる。まず単結合ではより結合エネルギーの大きいものとしてC-F結合が着目された。C-F結合はC-H結合よりも結合エネルギーが大きく、しかも極性が大きいために双極子-双極子相互作用も引き起こすので、C-F結合の導入は高分子の耐熱性を高める有効な手段である[10)16)21)]。また単結合のみよりも多重結合のほうが結合エネルギーも大きく、共役による共鳴安定化でさらに熱分解されにくくなる。

前述の自由回転の阻害という点も考慮すると、共役二重結合を有するはしご型や部分はしご型構造の導入[22)23)]が、高分子化合物の耐熱性の向上には大きな効果があると考えられ、Tesslerははしご型構造の割合が大きくなるにつれて化学的耐熱性が向上されることを提唱した[24)]。しかし、はしご型の導入もその方法によっては結合の反応性が変わりほとんど効果が発現されなかったことも生じた[25)]。ほかにCardo Polymer[26)]と称するポリマー主鎖がループ状にらせん構造となるようなポリマーも報告されている。

ベンゼン環や複素環の芳香族性化合物の構造も熱分解されにくく、耐熱性を向上させる[9)~13)]。特に複素環は共鳴安定化エネルギーが大きいほど熱分解されにくい傾向にある[27)28)]が、He雰囲気と空気中では熱分解の傾向は多少異なった[29)30)]。

このような観点から耐熱性高分子として種々のラダータイプのポリマーや複素環を導入したポリマーが数多く報告されてきた。ところが、ここで大きな問題となったのはその加工性である[31)]。

分子の自由度が小さいということは、それだけ溶解時にとり得る配座も少なく、溶媒に対する溶解性が低いことも意味することになる。ポリベンズイミダゾール(１)はジメチルホルアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ヘキサメチルホスホリックトリアミド(HMPA)、ギ酸、濃硫酸にも溶解するが、ポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)(４)，ポリピロメリット酸イミド(３)は濃硫酸にしか溶解しない。ラダータイプのポリマーもほとんどの有機溶媒に溶解しない。また溶融成形法になると、一般にT_gより100℃以上、T_mより20～50℃以上の温度が必要であるといわれている[32]。しかし耐熱性高分子は軟化温度(T_m,T_g)が非常に高いのでポリマーによってはこの溶融成形時の温度では分解してしまうものもある。すると工業的には成形・加工時において様々な問題が生じてくる。特に宇宙開発研究が一段落した1970年代以降、耐熱性高分子が宇宙用素材などの特殊な用途から自動車部品や電子機器用絶縁材料などの一般的なエンジニアプラスチックに応用の目が向けられたとき、このような加工性の問題は大きく立ちはだかり、多少の耐熱性の低下は伴っても加工性、特に各種有機溶媒に対する溶解性を大きく改善する方向へと研究が進められてきた。

溶解性を改善する手段として、①剛直な構造を有するポリマーの前駆体(プレポリマー)を合成してこの段階で成形・加工してから、更に反応させて完全なポリマーにする方法②新しいポリマーを創製する方法③既存のポリマーのモノマーを新しくデザインする方法の三通りが考えられる。

①としては、ピロメリット酸無水物と4,4'-ジアミノジフェニル

エーテルから合成したポリイミド(３)の前駆体であるポリアミド酸(５)が挙げられる。ポリイミド(３)は非常に高い耐熱性を有するが不溶不融であり、ポリイミド自身を加工することは困難である。ところが前駆体であるポリアミド酸(５)はDMAcなどの極性溶媒に溶解するので、ポリアミド酸の段階で成形し後に熱処理などの閉環反応でイミド化する方法が採用されていた。また架橋性官能基を有するポリマーを合成し、成形・加工した後、光や熱で架橋し熱硬化性樹脂として高い耐熱性を発現させる方法がある。その一つに4,4'-ジアミノジフェニルメタンとビスマレイミドとを重付加させて合成するポリアミノビスマレイミド(６)があり、これを成形加工した後220℃以上で加熱して架橋させる[36)~38)]。末端に反応性のある官能基(ナジックイミド基[39)~44)],アセチレン基[39,45~49)]など)を有するオリゴマーを合成し、オリゴマー段階で成形加工後さらに架橋反応させる方法もある。ただし、いずれの方法も後処理の前後においてその性質が変化する(特に収縮など)という問題点がある。

②としては芳香族系で現在実用化されているものの代表的なものにポリエーテル類[50)]、ポリスルフィド類[51)]が挙げられ、ポリエーテル類ではポリ(p-フェニレンエーテル)(７)[52)53)]，ポリエーテルスルホン(８)[54)55)]，ポリエーテルケトン(９)[56)57)]，ポリエーテルエーテルケトン(１０)[56)58)~60)]，ポリエーテルイミド(１１)[61)62)]などがある。これらはいずれもエーテル結合を有している。エーテル結合は極性が大きくしかも自由回転しやすいので、これをポリマー主鎖に導入することは大きく耐熱性を損な

わずに溶解性が向上することが期待された。しかし、これらのポリマーはいずれも高い溶解性を示したが、耐熱性も大きく低下し、もっとも高いポリエーテルスルホン(８)でもそのＴｇは225℃でありポリエーテルイミド(１１)でもＴｇは217℃であった[63]。ポリスルフィド類ではポリフェニレンスルフィド(１２)[64)~66)]があるが、エーテル結合とスルフィド結合は同じ性質を持つためポリエーテルと同じような結果しか得られなかった。

③の既存のポリマーのモノマーを新しくデザインする方法は、特にポリアミドとポリイミドを中心に研究が進められた。これらのポリマーが着目された第一の理由はまず非常に高い耐熱性を有しており、溶解性向上のために耐熱性が多少低下しても他のポリマーに比べるとまだ高い耐熱性を有している可能性がある。これは主鎖にあるアミド基，イミド基が剛直な構造であるのに加えて極性が非常に大きいためである。その上モノマーであるジアミン，ジカルボン酸が他の耐熱性ポリマーのモノマーに比べて溶解性改善のために新しくデザインされたモノマーが合成しやすい点が挙げられる。さらに低温溶液重合法、界面重合法により実験室的にも容易にポリマーが合成できる。

大きく耐熱性を損なわずに溶解性を向上させる手段として、まず分子鎖を剛直のままにして対称性だけ低下させる方法がある。Clairらは芳香族ポリイミドの溶解性についてテトラカルボン酸二無水物を固定し、芳香族ジアミンにジアミノジフェニルメタン，ジアミノベンゾフェノンについてそれぞれアミノ基の位置の異なる異性体を用いて得られるポリイミドの溶解性の変化について検

討した[67]。その結果、いずれのジアミンでもp-p'の組み合わせに比べてm-p'，m-m'，o-p'と対称性を低下させていくに従って、ポリイミドの溶解性は向上する傾向がみられた。特にp-p'とm-p'では耐熱性に余り違いがみられないのに、溶解性のみが顕著に向上したものもあった。

Markらは芳香族ポリアミドの対称性と耐熱性の関係について検討した[4]。ポリ(p-フェニレンテレフタラミド)(３)に比べて(m-フェニレンテレフタラミド)(１３)，(p-フェニレンイソフタラミド)(１４)は融点の低下みられたがその差は約10℃くらいしかなかった。これより、剛直な構造で対称性だけを低下させると、耐熱性をあまり低下させることなしに溶解性を向上させることが期待できる。

剛直な主鎖構造の中に自由回転するフレキシブルな構造を導入し分子鎖の剛直性を少し緩和する方法がある。ポリアミド、ポリイミドに関してはエーテル基[68]、スルホン基[69)~71]、メチレン基[72)73]、シクロアルキル基[74]などを導入して溶解性が向上したことが報告されている。

また側鎖にかさ高い置換基を導入し、分子鎖間の凝集エネルギーを小さくして溶解性を向上させる方法もある。Yangらはイソフタル酸の5-位にt-ブチル基を導入したカルボン酸(5-t-ブチルイソフタル酸(１５))から芳香族ポリアミドを合成し、このポリアミドが耐熱性を大きく損なわずに溶解性が向上したことを報告した[75]。

さらに以上述べてきたような方法(フレキシブルな構造，かさ高い置換基の導入)のいずれかあるいはすべてを剛直なモノマー構造

中に導入したものが考え出され、このようなモノマーから合成した芳香族ポリアミド及びポリイミドの耐熱性と溶解性について検討された。

Fig.1～4に可溶性耐熱性芳香族ポリアミド[75)~98)]またはポリイミド[67),98)~114)]として可溶性と耐熱性の両方の優れた性質を有するようにモノマーとして検討された化合物を示す。Fig.1にポリアミドのモノマーとしてジアミン[76)~84),98)]（１６）～（２７）、Fig.2にジカルボン酸[75),85)~97)]（１５），（２８）～（３９）、Fig.3にポリイミドのモノマーとしてのジアミン[99)~109)]（１９），（２０），（２２），（２４）～（２７），（４０）～（４３）、Fig.4にテトラカルボン酸二無水物[67),110)~114)]（４４）～（４９）の構造式をそれぞれ示す。しかし、これらのうち高い耐熱性を保持したまま溶解性が向上した例は少なく、たいていは耐熱性が低下するか溶解性があまり向上しない場合が多かった。しかしその中でもAkutsuらは主鎖中に2,3-キノキサリンジイル構造を有するジアミン（２０）[79,102)]、ジカルボン酸（２９）[86,87)]，（３０）[88)]、1,2,4-トリアジン-5,6-ジイル構造を有するジカルボン酸（３１）[89,90)]、2-フェニル-4,5-イミダゾールジイル構造を有するジアミン（４３）[109)]、ジカルボン酸（３２）[91)]など剛直でかつ屈曲した複素環構造を有するモノマーからポリアミド、ポリイミドを合成し、いずれも高い耐熱性を保持したまま優れた溶解性をも有していることを報告した。このように剛直でかつ極度に屈曲している構造をポリアミド主鎖に導入した例はあまり報告されていない。その理由として先にDine-Hartらがフタル酸やo-フェニレンジアミンからポリアミド

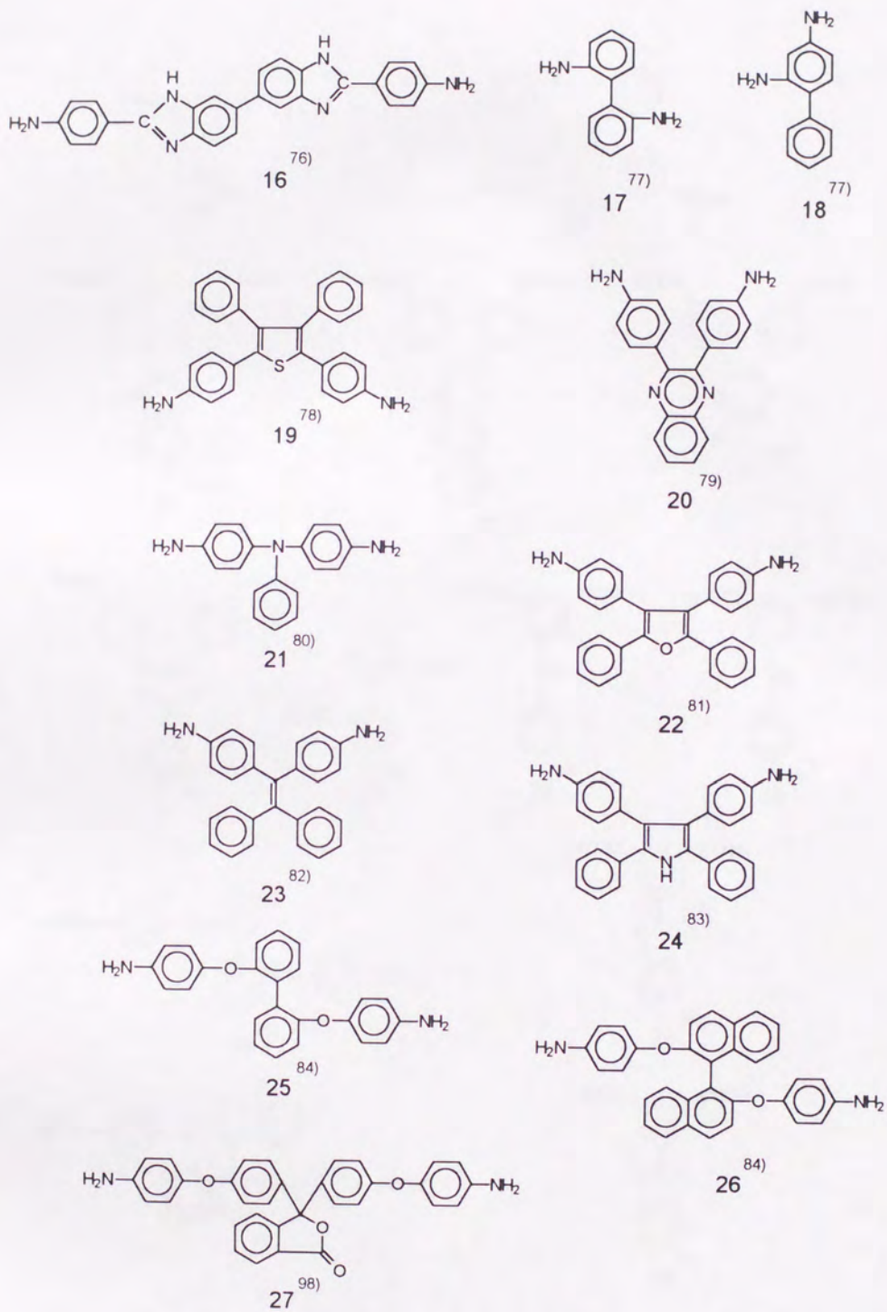


Fig. 1 Aromatic diamines used as monomer to synthesize polyamides

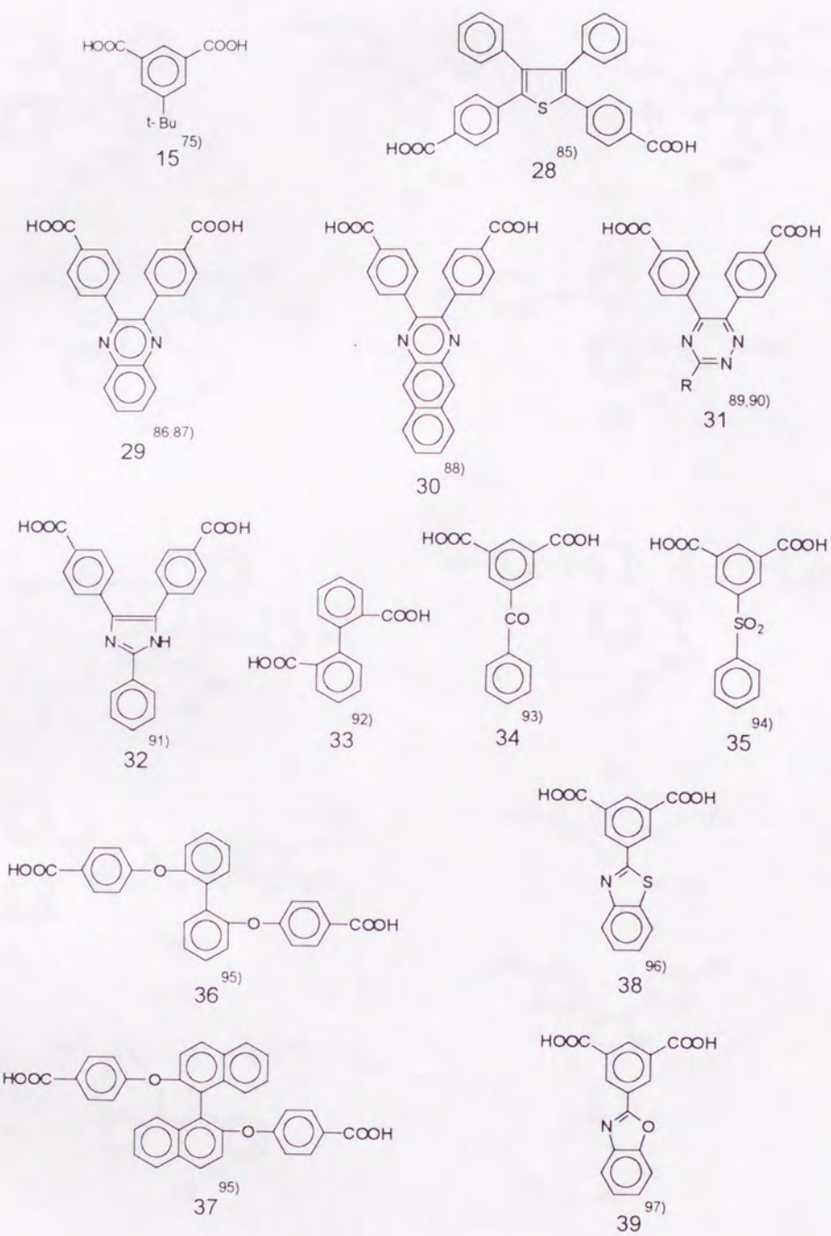


Fig. 2 Aromatic dicarboxylic acids used as monomer to synthesize polyamides

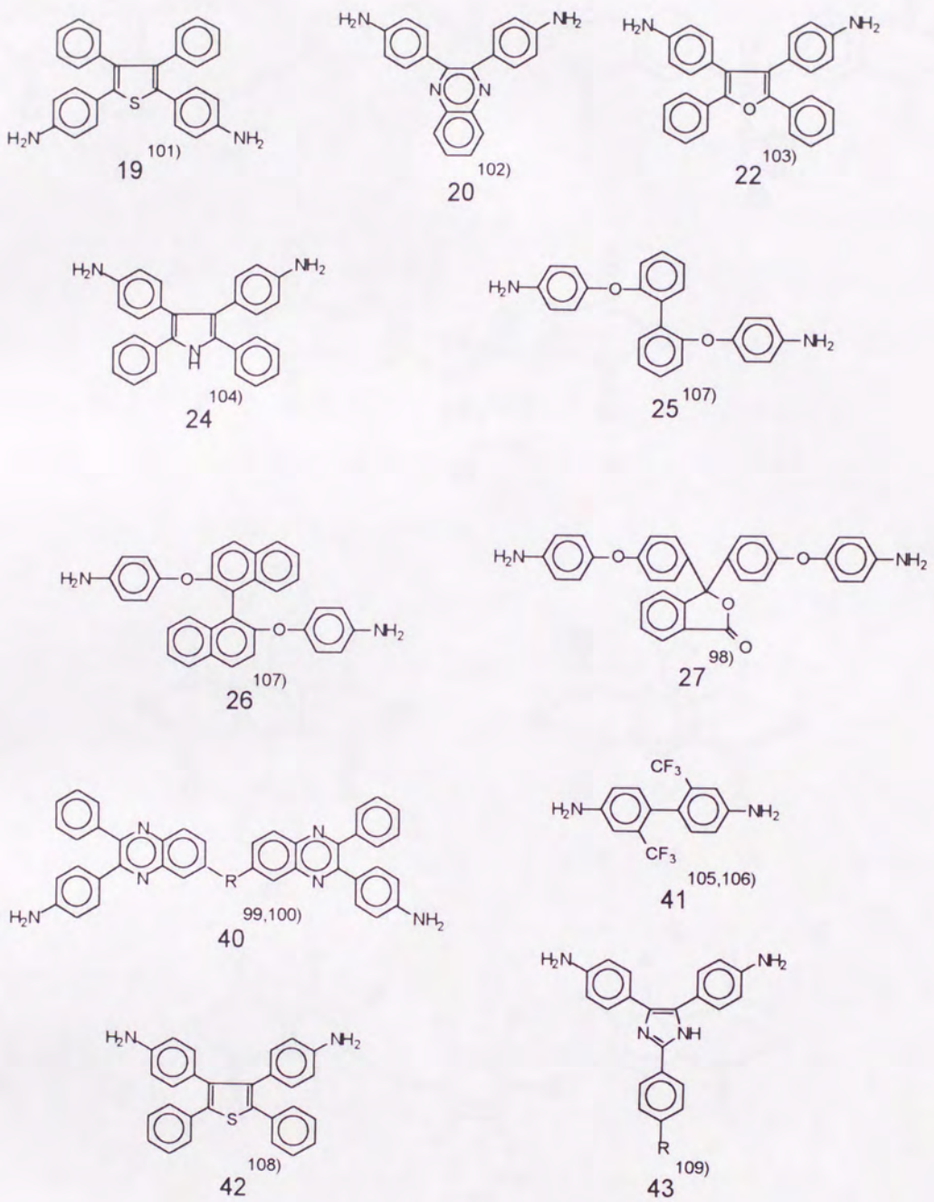
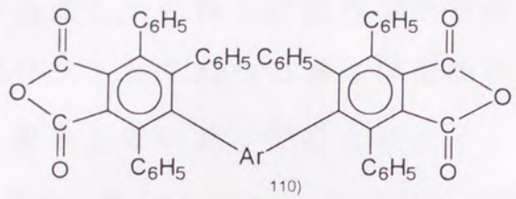
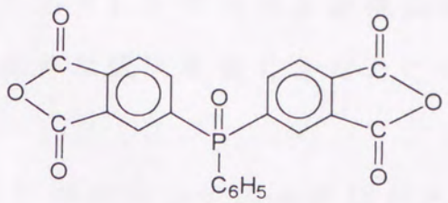


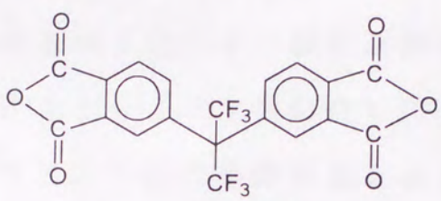
Fig. 3 Aromatic diamines used as monomer to synthsize polyimides.



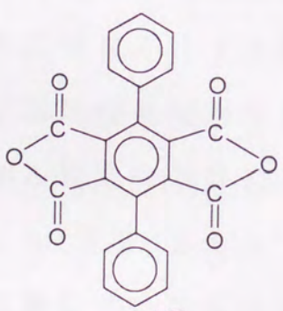
44 [110]



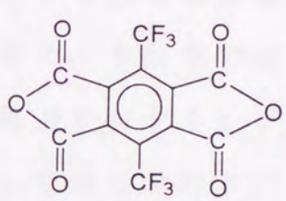
45 [67]



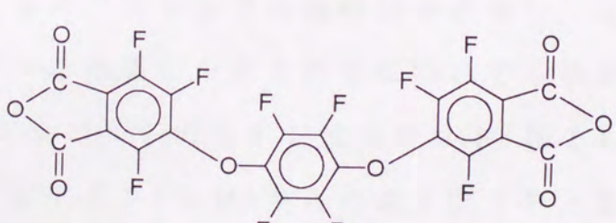
46 [67,111]



47 [112]



48 [113]



49 [114]

Fig. 4 Aromatic tetracarboxylic dianhydrides used as monomer to synthesize polyimides

を合成し、それらの諸性質を検討した結果1,2-フェニレン構造のポリアミド主鎖への導入は耐熱性の大きな低下を生じさせたことを報告していた[115]ことによる。

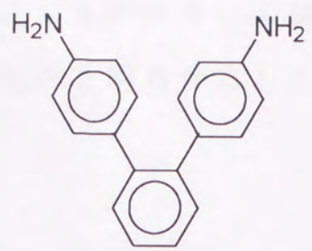
Dine-Hartらは、この耐熱性の低下の要因に分子内水素結合と立体的な回転障害を挙げているが、その一つである立体的な回転障害は分子鎖の剛直性を増すために一概に耐熱性の低下を引き起こすとは考えにくい。また分子内水素結合しにくいように立体的にかさ高い構造にしてアミド結合部分同志をより引き離してやると、この影響による耐熱性の低下は避けられると考えられる。

以上のような観点から剛直でかつ大きく折れ曲がっている構造をポリアミド、ポリイミド主鎖に導入することは耐熱性をあまり低下させずに溶解性を改善できると考え、本研究では4,4"-o-テルフェニルジイル構造に着目し、この構造を有する4,4"-ジアミノ-o-テルフェニル(５０)をモノマーとしてポリアミド、ポリイミドを合成し諸性質について検討した。併せて類似の構造である前述の複素環を有するポリマーとその諸性質を比較し、主鎖の極性の大きさがポリマーの性質に与える影響についても検討した。加えて4,4"-o-テルフェニルジカルボン酸クロリド(５１)からもポリアミドを合成し、ジアミン(５０)からのポリアミドと耐熱性、溶解性を比較し、屈曲構造をジアミン単位とジカルボン酸単位のどちらに導入するかでポリマーの性質に及ぼす効果はどの様に異なるかについても検討した。

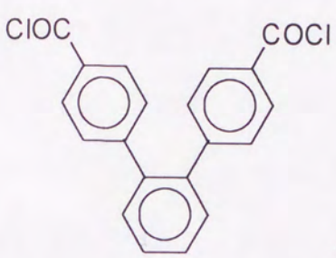
以上述べてきたような可溶性耐熱性高分子としての芳香族ポリアミド、ポリイミドのモノマーのほとんどが二次元的な構造をし

ているのに対し、三次元的なかさ高さを有する化合物に関してはCardoタイプのポリマー[26]以外にほとんど研究されていない。そこでさらにポリマー主鎖の構造と諸性質との関係を明らかにするために、本研究では三次元的なかさ高さを有する構造としてトリプチセン構造[116]をとりあげ、これを主鎖に導入したポリマーを合成した。トリプチセン構造を有するポリマーに関しては、9,10-トリプチセンジイル構造を有するポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、ポリオキサゾールの熱安定性についてHoffmeisterらが報告している[117]。しかしこれは9,10-位が脂肪鎖部分であるため芳香族ポリマーとはいえず、またガラス転移点や各種有機溶媒に対する溶解性については検討されていない。

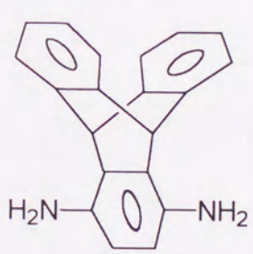
本研究ではまず主鎖が直線的でかつ剛直で、側鎖に三次元的にかさ高い置換基を有する2,5-トリプチセンジアミン(５２)からの芳香族ポリアミド、ポリイミドを合成し、耐熱性、各種有機溶媒に対する溶解性について詳細に検討した。Mikitaevらは2,5-トリプチセンジアミン(５２)から合成した芳香族ポリアミド、ポリイミド、ポリシッフ塩基について報告している[118]が、それらの性質については熱分解性のみについてしか報告されておらず、ガラス転移点や溶解性については検討されていない。次に主鎖自体を三次元的にかさ高くかつ折れ曲がっている構造にするために、2,7-トリプチセンジアミン(５３)からポリアミドを合成し、同様に耐熱性、溶解性を検討した。加えて置換基の位置が異なるトリプチセンの2,5-ジイル構造と2,7-ジイル構造をポリアミド主鎖に導入すると、その耐熱性、溶解性にどの様な違いが発現されたかに



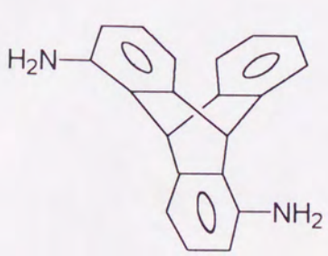
50



51



52



53

ついても比較検討した。最後に、総括としてo-テルフェニル構造、トリプチセン構造を導入したポリマーの構造と諸性質の詳細な比較検討から、これらの関係を明らかにした。

2章　4,4"-ジアミノ-o-テルフェニルからの芳香族ポリアミド，ポリイミドの合成と性質

2－1　緒言

剛直な構造を有する芳香族ポリアミド，ポリイミドは優れた耐熱性を示すが、有機溶媒に対する溶解性は極めて低く、また融点，ガラス転移点などの軟化温度は非常に高いために、成形加工することが困難であった[31]。そこでこれらポリアミド，ポリイミドの優れた耐熱性を保持したまま溶解性を改善する研究が盛んに進められている。その中でAkutsuらは2,3-キノキサリンジイル構造[79,102]、2-フェニル-4,5-イミダゾールジイル構造[91,109]を有するポリアミド、ポリイミドを合成し、いずれも優れた耐熱性と溶解性を合わせ持つことを報告した。

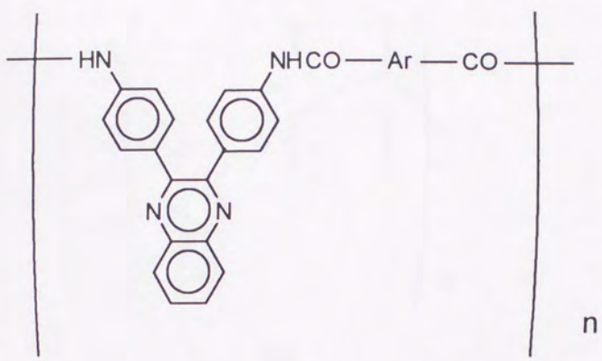
これらの報告以前に、かさ高くしかも極度に屈曲した1,2-フェニレン構造を芳香族ポリアミド主鎖に導入すると、1,3-位，1,4-位のものと比較して耐熱性が大きく低下することがDine-Hartらによって報告されていた[115]。しかし前述の複素環構造は1,2-フェニレン構造と屈曲性が類似しているにもかかわらずこれらの構造を導入したポリアミド(５４)[79]、ポリイミド(５６)[91]，(５７)[109]は優れた耐熱性と溶解性が両立しており、折れ曲がり構造の主鎖への導入はポリマーの耐熱性を低下させるとは一概にいえないことをAkutsuらは明らかにしている。ただし複素環がベンゼン環と異なる点は、極性が大きいために分子鎖間同志あるいは分子

鎖と極性溶媒分子間で双極子－双極子相互作用を引き起こし、ポリマーの耐熱性，溶解性に何らかの影響を及ぼしていることが考えられる。

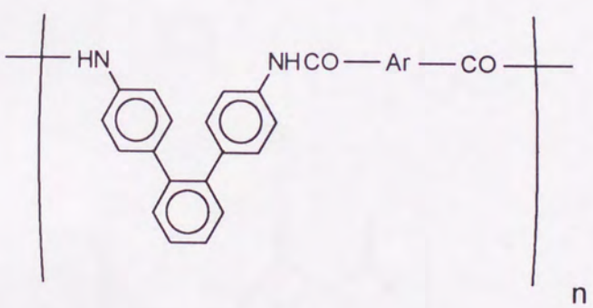
そこで本研究では剛直でかつ屈曲構造を有するo-テルフェニル構造に着目し、モノマーとして4,4"-ジアミノ-o-テルフェニルを用いた芳香族ポリアミド(５５)，ポリイミド(５８)を合成し、これらの諸性質についてまず検討した。剛直でかつ屈曲している構造であれば耐熱性と溶解性は両立すると考えられる。次に、この結果と複素環構造を有するポリアミド(５４)、ポリイミド(５６)，(５７)の耐熱性、溶解性を比較し極性基導入によるポリマーの諸性質に与えた効果について検討した。

4,4"-テルフェニルジイル構造を有するポリアミド，ポリイミドに関しては、4,4"-p-テルフェニルジイル構造を有する芳香族ポリアミド[119~123]，ポリイミド[124)125)]は報告されているが、o-テルフェニル構造を有するポリアミド(５５)、ポリイミド(５８)に関しては未だ報告されていない。また、o-テルフェニル構造を有するポリマーに関してはo-，m-，p-テルフェニルのいずれも有するポリフェニレン[126)]，ポリフェニレンスルフィド[127)]のランダム共重合体は報告されているが他については報告されていない。

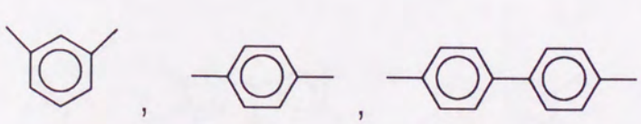
さらにm-またはp-フェニレン構造に比べてかさ高く屈曲しているo-テルフェニル構造のポリアミド主鎖への導入が諸性質に与える影響を検討すべくジアミン(５０)とp-フェニレンジアミンまたはm-フェニレンジアミンとを割合を変えてテレフタル酸と共重縮合を行い、ジアミンの割合とコポリアミド(５９)の性質の変化に



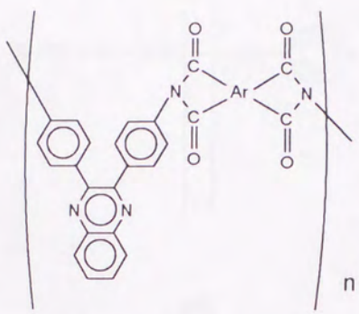
54



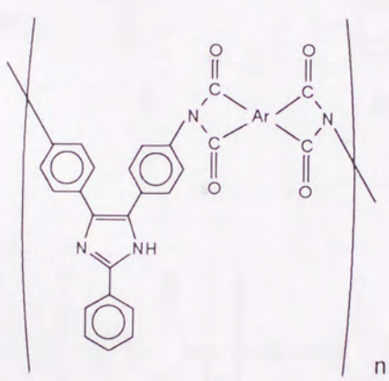
55

Ar : 

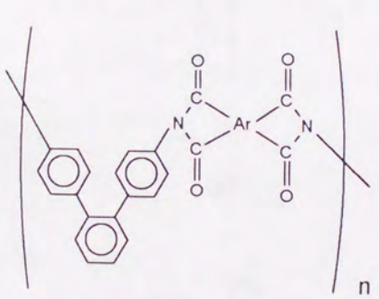
a , b , c



56

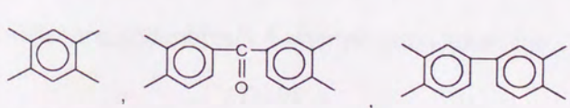


57

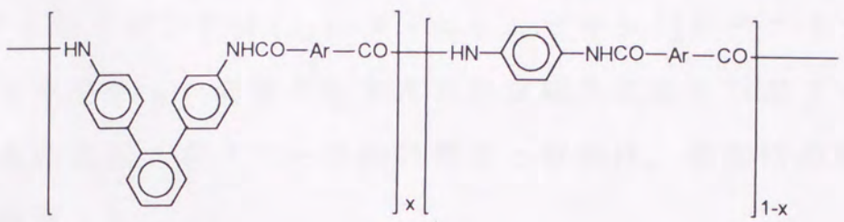


58

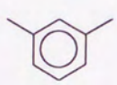
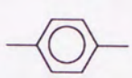
Ar :



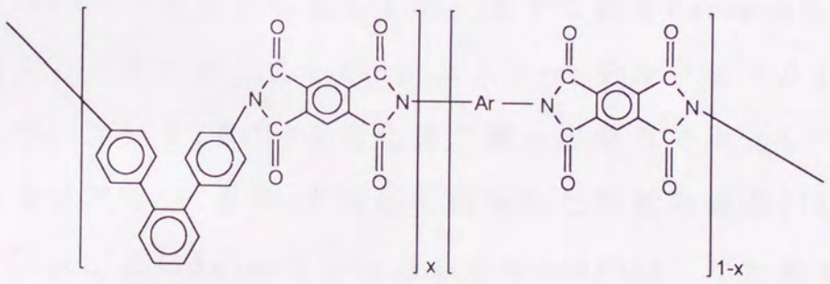
a' b' c'



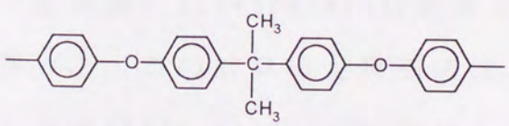
59

Ar :  , 

a b



60

Ar : 

4,4'-[isopropylidenebis(1,4-phenyleneoxy)]dianiline

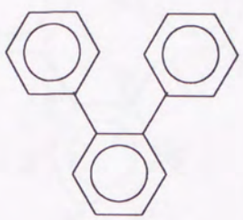
(DAPP)

ついて検討した。同様にポリイミドではジアミン(５０)と4,4'-[イソプロピリデンビス(1,4-フェニレンオキシ)]ジアニリン(DAPP)とでジアミンの割合を変えた共重縮合によりコポリイミド(６０)を合成し、ポリマー主鎖の構造と耐熱性，溶解性の関係について検討した。

２－２　結果と考察

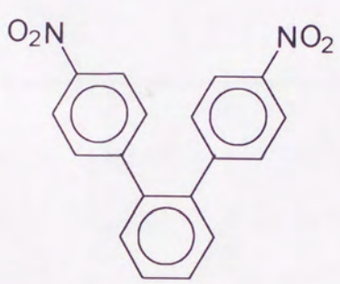
２－２－１　4,4"-ジアミノ-o-テルフェニル(５０)の合成

モノマーである4,4"-ジアミノ-o-テルフェニル(５０)はo-テルフェニル(６１)を出発物質として、まずこれをGaraponらの方法[128]によりニトロ化して4,4"-ジニトロ-o-テルフェニル(６２)を合成した。ついで(６２)を塩化第二錫－塩酸系で還元して目的物質であるジアミン(５０)を得た。得られた物質の融点(159.5-159.9℃)は、先にAllenらが報告した値(149℃)[129]と異なっていたので、^{13}C-NMR，IR、元素分析により構造の検討を行った。Table 1に^{13}C-NMRの化学シフトの計算値と実測値を示す。計算値はo-テルフェニルの実測値にSilversteinらが報告したパラメーター[130]を用いて計算した。この計算値と実測値はほぼ同じ値であった。IRスペクトルでは1514、1346cm^{-1}に認められたニトロ基のν_{NO_2}の吸収の消失はジアミン自体の吸収と重なり確認できなかったが、854cm^{-1}のν_{C-N}の吸収の消失は認められ、またアミノ基のν_{N-H}が3360cm^{-1}に、δ_{N-H}が1620cm^{-1}にそれぞれ認められた。元



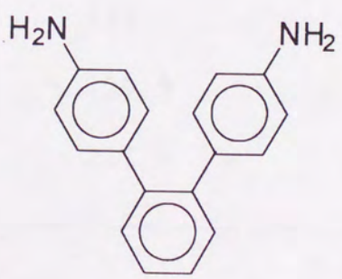
61

HNO_3 | $(CH_3CO)_2O$



62

1) $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, HCl | 2) NaOH



50

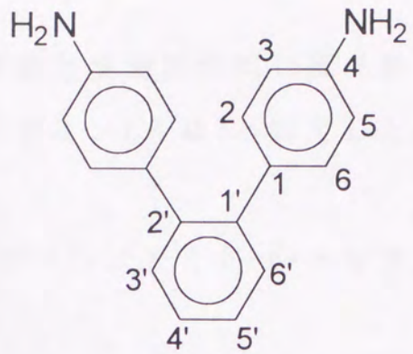


Table 1 ^{13}C-NMR chemical shifts of 4,4″-diamino-o-terphenyl

Carbon	Calcd. (ppm)	Found (ppm)
1	131.7	132.2
2	128.3	130.4
3	117.4	114.7
4	144.4	144.7
1'	140.6	140.3
3'	129.9	130.6
4'	127.8	126.8

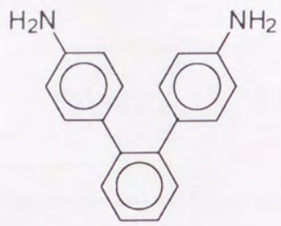
素分析の結果も計算値と実測値が同じ値であった。以上のことから、この化合物をジアミン(５０)と同定した。

２－２－２　4,4"-ジベンズアミド-o-テルフェニル(６３)の合成

重合に先立ち、ポリアミドのモデル化合物である4,4"-ジベンズアミド-o-テルフェニル(６３)を合成した。ジアミン(５０)と塩化ベンゾイルを用い、酸化プロピレンを脱塩酸剤として低温溶液縮合法[8]にて反応を行った。反応条件はジメチルアセトアミド中 -18℃で１時間、さらに室温で２時間にて行った。得られた化合物のIRスペクトルを測定したところ、アミドＩの吸収が1650cm^{-1}に、アミドIIの吸収が1522cm^{-1}に認められ、元素分析の結果も計算値と実測値が一致したことから、生成物は目的物のジベンズアミド(６３)であると同定した。

２－２－３　4,4"-ジアミノ-o-テルフェニルからのポリアミド(５５)の合成

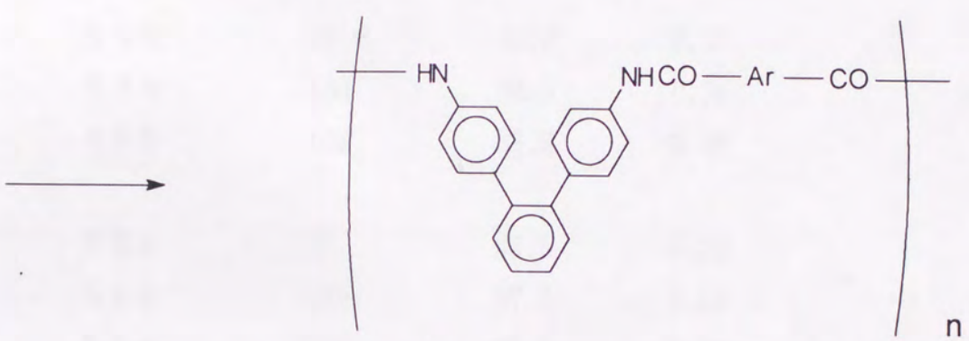
ポリアミド(５５)の合成はモノマーとしてジアミン(５０)とイソフタル酸(ａ)，テレフタル酸(ｂ)，4,4'-ビフェニルジカルボン酸(ｃ)，4,4'-オキシジ安息香酸(ｄ)またはこれらのジカルボン酸ジクロリドを用い、塩化リチウム－塩化カルシウム－亜リン酸トリフェニル－ピリジン系による直接重縮合法[131, 132]と、脱塩酸剤として炭酸リチウムまたはメチルオキシランを用いた低温溶液



50

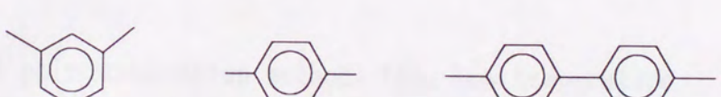
+ XOC–Ar–COX

X : OH , Cl

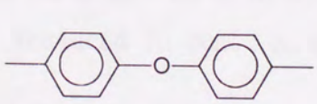


55

Ar :



a , b , c



d

Table 2 Results of preparations of polyamides 5 5

Polymer	Method[a]	Yield (%)	η_{inh}[b] ($dl \cdot g^{-1}$)
5 5 a	DP	97.0	0.31
5 5 a	LS1	85.3	0.46
5 5 a	LS2	91.4	0.58
5 5 b	DP	96.7	0.27
5 5 b	LS1	93.5	0.36
5 5 b	LS2	89.8	0.48
5 5 c	DP	95.5	0.33
5 5 c	LS1	97.7	0.80
5 5 c	LS2	95.8	0.35
5 5 d	LS1	96.4	0.87

[a] DP, Direct polycondensation method; LS1, Low temperature solution condensation method used methyloxirane as acid acceptor; LS2, Low temperature solution condensation method used lithium carbonate as acid acceptor.

[b] Inherent viscosity measured in conc. H_2SO_4 (0.50 $g \cdot dl^{-1}$) at 30℃.

重縮合法[8]の二法により行った。重合結果をTable 2に示す。得られたポリマーはすべて白色粉末または繊維状であった。ポリアミド(５５ａ)-(ｃ)において重合法の検討を行ったところ、直接法と低温溶液法では低温溶液法の場合がいずれにおいてもインヘレント粘度は高かった。また低温溶液法の脱塩酸剤には炭酸リチウムとメチルオキシランの二種類を用いたが、モノマーによって得られた結果は異なったが、中でも(５５ｃ)のメチルオキシランを用いた低温溶液法の場合が最も大きいインヘレント粘度0.80dl·g^{-1}が得られ、収率も97.7%と定量的であった。

この結果を元に、ポリアミド(５５ｄ)の重合はメチルオキシランを脱塩酸剤に用いた低温溶液法にて行ったところ、インヘレント粘度0.87dl·g^{-1}，収率96.4%と良好な結果が得られた。

得られたポリマーのIRを測定したところいずれのポリマーもモデル化合物であるジベンズアミド(６３)のアミドⅠ、Ⅱ吸収帯と同じ領域において、アミドⅠの吸収が1656-1662cm^{-1}に、アミドⅡの吸収が1516-1522cm^{-1}に認められ、ポリアミドの構造を有していることが確認された。

２－２－４　4,4"-ジアミノ-o-テルフェニルからのポリアミド(５５)の性質

２－２－４－１　ポリアミドの溶解性

各種有機溶媒に対する溶解性試験は2mgのポリマーに0.1mlの溶

媒を加え(濃度 0.020g·ml^{-1})、一昼夜放置した後、溶解していたものを可溶、不溶のものが残っている場合は加熱(９０℃)により溶解したものを熱時可溶、加熱しても不溶部分が残り溶媒に着色が認められたものを一部可溶、ポリマーに膨潤がみられたものを膨潤、溶媒中のポリマーに変化がみられなかったものを不溶とした。使用した溶媒はシクロヘキサノン(CHO)、ピリジン(Py)、m-クレゾール(m-Cre)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、1-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ヘキサメチルホスホリックトリアミド(HMPA)、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ぎ酸、濃硫酸(H_2SO_4)の10種類である。Table 3に今回合成したポリアミド(５５ａ)-(ｄ)の溶解性試験の結果と、比較のために複素環（キノキサリン環）を有するポリアミド(５４)[79]の溶解性を示す。

m-フェニレン結合を有するポリアミド(５５ａ)は極めて良好な溶解性を示し、ぎ酸以外のすべての極性溶媒に溶解した。p-フェニレン結合を有する(５５ｂ)はぎ酸、Py、CHO以外のすべての極性溶媒に溶解した。4,4'-ビフェニルジイル構造を有する(５５ｃ)はHMPAとH_2SO_4にしか溶解しなかった。4,4'-オキシジフェニルジイル構造を有する(５５ｄ)はぎ酸、DMF、CHOには溶解しなかったものの他の極性溶媒には溶解した。

ポリアミド(５５)の溶解性を、複素環を有するポリアミド(５４)と比較した。(５５ａ), (５５ｂ)の溶解性はそれぞれ相応する(５４ａ), (５４ｂ)とほぼ同じであった。これに対し(ｃ)では、キノキサリン環を有する(５４ｃ)はほとんどの溶媒に溶解しているのに、(５５ｃ)はHMPA、H_2SO_4にしか溶解しなかったことからそ

Table 3 Solubilities of polyamides[a]

Polymer	CHO	Py	m-Cre	DMAc	NMP	HMPA	DMF	HCOOH	DMSO	H_2SO_4
54a	−	±	+	+	+	+	+	±	(+)	+
54b	−	SW	+	+	+	+	SW	±	(+)	+
54c	−	−	+	+	+	+	±	±	(+)	+
55a	(+)	+	+	+	+	+	+	−	+	+
55b	(±)	−	(+)	+	+	+	(+)	−	+	+
55c	−	−	−	−	−	+	−	−	−	+
55d	±	(+)	+	+	+	(+)	SW	−	+	+

[a] Measured at a concentration of 0.020g·ml^{-1}. Data in parenethese are those obtained on heating.
CHO, cyclohexanone; Py, pyridine; m-Cre, m-cresol; DMAc, dimethylacetamide; NMP, 1-methyl-2-pyrrolidone; HMPA, hexamethylphosphoric triamide; DMF, dimethylformamide; DMSO, dimethylsulfoxide.
+, soluble; ±, partially soluble; −, insoluble; SW, swelling.

の溶解性は非常に低下した。この結果はポリアミドの構造にベンゼン環よりも複素環を導入したほうが溶解性の改善に効果があったことを示唆している。これは複素環の有する極性のために、極性溶媒中において溶媒分子と分子鎖間で双極子－双極子相互作用を引き起こし、溶媒分子がポリアミド分子鎖により引きつけられ、溶媒和しやすいためであると考えられる。

２－２－４－２　ポリアミドの耐熱性

ポリマーの熱的性質についてはガラス転移温度(T_g)を示差走査熱量計(DSC)により、また５％重量減少温度(T_d)を熱重量分析(TG)により測定した。いずれも窒素雰囲気中、昇温速度10K・min^{-1}で測定した。ポリアミド(５５ａ)-(ｄ)のT_gは283-298℃であり、T_dは442-486℃の値が得られた。これらの結果からポリアミド(５５ａ)-(ｄ)はポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)(T_g=347℃)[133]などの対称性の高い芳香族ポリアミドに比べると耐熱性はやや低下したものの、それでもなおいずれも高い耐熱性を保持していることがわかった。Dine-Hartらは1,2-フェニレン構造の導入によるポリアミドの耐熱性の低下について立体的なかさ高さと分子内水素結合を要因に挙げている[115]。しかしo-テルフェニル構造ではアミド結合部位が大きく離れていることから分子内水素結合しにくいため、この影響はほとんどないと考えられる。対称性が低くかさ高いo-テルフェニル構造をポリアミド主鎖に導入しても耐熱性の大きな低下はみられないことは、o-テルフェニル構造の

Table 4 Thermal properties of polyamides

Polymer	T_g [a] (℃)	T_d [b] (℃)
5 4 a	314	473
5 4 b	357	464
5 4 c	377	497
5 5 a	283	442
5 5 b	289	462
5 5 c	298	486
5 5 d	283	444

[a] Measured by differential scanning calorimetry (DSC) (heating rate 10K·min^{-1} in nitrogen atmosphere).

[b] Temperature at 5% weight loss was determined by thermogravimetry (TG) (heating rate 10K·min^{-1} in nitrogen atmosphere).

剛直性によるものと考えられる。立体的なかさ高さや屈曲した構造は、主鎖が自由回転しにくい剛直な構造であればポリアミドの耐熱性を大きく低下させないことが示唆された。

ポリアミド(５５)の耐熱性をキノキサリン環を有するポリアミド(５４)と比較した。まずT_gではポリアミド(５４)のほうがポリアミド(５５)よりも31-79°低かった。このT_gの違いは、ポリアミド(５４)の有する複素環の極性のために、分子鎖間で双極子－双極子相互作用を引き起こし分子間力がより強まったためであると考えられる。T_dではポリアミド(５４)とポリアミド(５５)とでは、ほとんど同じであった。芳香族ポリアミドの熱分解は、初期の分解ではアミド結合部分及びアミド結合と芳香環の間の結合部で切断されて一酸化炭素や二酸化炭素を発生することが知られている[17,134]。いずれのポリアミドもこの分解機構に依ったため、T_dはほぼ同じであったと考えられる。

２－２－５　4,4"-ジアミノ-o-テルフェニルとp-フェニレンジアミンの混合ジアミンからのコポリアミド(５９)の合成と性質

ジアミン(５０)とp-フェニレンジアミンの混合ジアミンをイソフタル酸ジクロリドまたはテレフタル酸ジクロリドと共重縮合させてコポリアミド(５９ａ),(５９ｂ)を合成し、アミンの割合を変化させてo-テルフェニル構造のポリアミド主鎖への導入が、耐熱性、溶解性にどの様な影響を与えるかについて検討した。混合

Table 5 Results and thermal properties of copolyamides 5 9

Polymer	x[a]	Yield (%)	η_{inh}[b] ($dl \cdot g^{-1}$)	Tg[c] (℃)	Td[d] (℃)
	1.00	91.4	0.58	283	444
	0.75	100.0	0.54	275	454
5 9 a	0.50	97.6	0.54	279	448
	0.25	97.1	0.72	277	451
	0	86.1	1.24	277	464
	1.00	89.8	0.48	298	486
	0.75	79.9	1.41	—[e]	462
5 9 b	0.50	90.8	0.94	—[e]	472
	0.25	90.2	0.77	—[e]	493
	0	91.3	0.57	—[e]	503

[a] Mole fraction of repeating unit containing o-terphenyl unit in copolyamides 5 9

[b] Inherent viscosity measured in conc. H_2SO_4 ($0.50 g \cdot dl^{-1}$) at 30℃.

[c] Measured by DSC (heating rate $10K \cdot min^{-1}$ in nitrogen atmosphere).

[d] Temperature at 5% weight loss was determined by TG (heating rate $10K \cdot min^{-1}$ in nitrogen atmosphere).

[e] Not observed by DSC.

アミンの割合はジアミン(５０)のモル分率(ｘ)が1.00, 0.75, 0.50, 0.25, 0とし、メチルオキシランを脱塩酸剤に用いた低温溶液重縮合法にて合成した。合成結果及び耐熱性をTable 5に示す。反応は幾つかを除いてほぼ定量的に進行し、インヘレント粘度も0.48-1.41dl･g^{-1}と中程度から高い値が得られた。

耐熱性のうちT_gについては、テレフタル酸ジクロリドを用いた(５９ｂ)のDSC測定では、いずれのジアミンの組成においてもはっきり観測されなかった。しかしイソフタル酸ジクロリドを用いた(５９ａ)ではいずれのジアミンの割合でも観測された。その結果、o-テルフェニル構造を含むジアミン(５０)とp-フェニレンジアミンの割合を変えても(５９ａ)のT_gはほとんど変化しなかった。o-テルフェニル構造を芳香族ポリアミド主鎖に導入することで主鎖が屈曲した構造をとり、それにより対称性が低下して特にT_gのようなポリマーの熱的性質の低下が予想されたが、(５９ａ)のT_gの結果よりo-テルフェニル構造の導入はポリアミドのT_gをほとんど低下させなかった。これはo-テルフェニル構造の剛直性によるものと考えられ、屈曲した構造による対称性の低下はT_gに与える影響は小さいことが明らかとなった。

T_dもジアミンのモル分率ｘの値に影響されずあまり大きな変化はみられなかった。これは前述の通り芳香族ポリアミドはアミド結合の炭素原子とベンゼン環の間のＣ－Ｃ結合が切断されやすく、熱分解により一酸化炭素、二酸化炭素が発生しやすいことが知られており[17, 134]、このコポリアミドでも同様の機構によりまずアミド結合部位から熱分解が始まり、５％重量減少の時点ではo-テ

Table 6 Solubilities of copolyamides 59[a]

Polymer	x[b]	CHO	Py	m-Cre	DMAc	NMP	HMPA	DMF	HCOOH	DMSO	H_2SO_4
	1.00	+	+	+	+	+	+	+	−	+	+
	0.75	±	+	+	+	+	+	+	−	+	+
59a	0.50	−	+	+	+	+	+	+	−	+	+
	0.25	−	−	±	+	+	+	−	−	±	+
	0	−	−	−	−	−	−	−	−	−	+
	1.00	(±)	−	(+)	+	+	+	(+)	−	+	+
	0.75	−	−	−	±	+	+	−	−	±	+
59b	0.50	−	−	−	−	±	−	−	−	±	+
	0.25	−	−	−	−	−	−	−	−	−	+
	0	−	−	−	−	−	−	−	−	−	+

[a] Measured at a concentration of 0.020g·ml^{-1}. Data in parenethese are those obtained on heating.
[b] mole fraction of repeating unit containing o-terphenyl structure in copolyamides 59
CHO, cyclohexanone; Py, pyridine; m-Cre, m-cresol; DMAc, dimethylacetamide;
NMP, 1-methyl-2-pyrrolidone; HMPA, hexamethylphosphoric triamide; DMF, dimethylformamide;
DMSO, dimethylsulfoxide.
+, soluble; ±, partially soluble; −, insoluble; SW, swelling.

ルフェニル構造部位はまだあまり分解しなかったためと考えられる。

コポリアミド(５９ａ), (５９ｂ)の溶解性試験の結果をTable 6に示す。耐熱性と異なり溶解性はジアミン中のo-テルフェニル構造の割合ｘの影響を大きく受け、ｘの値が大きくなるにつれて溶解性も向上する傾向がみられた。特に(５９ａ)ではx=0のとき(ポリ(p-フェニレンイソフタルアミド))はH_2SO_4のみしか溶解しなかったのに対し、わずかジアミン中に25%しかo-テルフェニル構造を含まないx=0.25のときでさえもDMAc, NMP, HMPAに溶解し、溶解性の改善が顕著にみられた。一般にホモポリマーに比べて、コポリマーのほうが良好な溶解性を示すとされているが、それを考慮してもo-テルフェニル構造導入の溶解性改善への効果は大きいと考えられる。(５９ｂ)ではジカルボン酸単位に用いたテレフタル酸単位自身が極めて対称性がよく、しかも剛直なため共重合でo-テルフェニル構造を導入してもあまり効果が発現されないことが予想された。それでもx=0.75のときはH_2SO_4以外にNMP, HMPAにも溶解し、ポリアミドの溶解性の向上には効果があった。

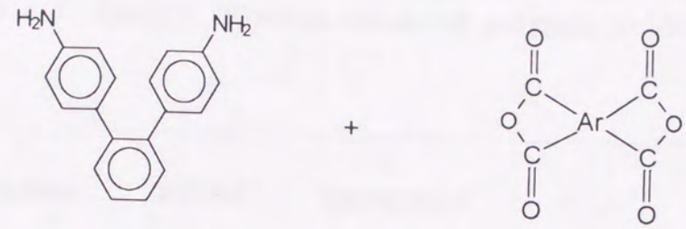
２－２－６　4,4"-ジフタルイミド-o-テルフェニル(６４)の合成

ポリイミド合成に先立ち、モデル化合物である4,4"-ジフタルイミド-o-テルフェニルを二段階法[34]にて合成した。ジアミン(５０)と無水フタル酸をDMAc中-15℃で開環付加反応させてアミド酸を合成し、これをガラス板上にキャスティングし、ホットプレート上

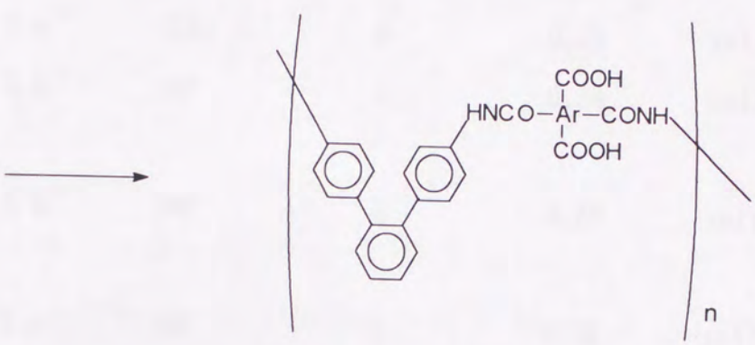
で大部分の溶媒を除去した後、電気炉中において減圧下200℃で2時間、さらに300℃まで昇温させて脱水閉環を行った。得られた生成物のIRスペクトル(ν(C=O): 1780, 1716cm^{-1}; ν(C-N): 1376cm^{-1})及び元素分析の結果から、この生成物を4,4"-ジフタルイミド-o-テルフェニル(６４)と同定した。

２－２－７　4,4"-ジアミノ-o-テルフェニルからのポリイミド(５８)の合成

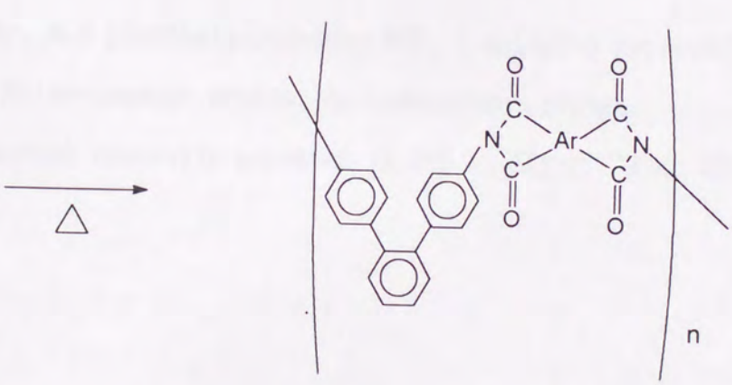
ジアミン(５０)から芳香族ポリイミドを合成する方法として2段階法[34]を用いた。まずジアミン(５０)と種々の芳香族テトラカルボン酸二無水物とを低温溶液法により開環重付加させて、ポリアミド酸(６５)を合成し、その後ポリマー溶液をガラス板上にキャストし、ホットプレート上で大部分の溶媒を除去して得られた(６５)のフィルムを電気炉で加熱閉環させてポリイミド(５８)を合成した。テトラカルボン酸二無水物としてはピロメリット酸二無水物(ａ’), 3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(ｂ’), 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(ｃ’)の三つを用いた。重合結果をTable 7に示す。まず反応溶媒にN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)を用いて(６５ａ’)の合成を試みたところ、反応中に沈殿が析出してきたため、溶媒を1-メチル-2-ピロリドン(NMP)に代えて反応を行った。すると均一系で反応は進行し、生成したポリアミド酸のインヘレント粘度もDMAcの場合より向上したため、(６５ｂ’), (６５ｃ’)の重合ではNMPを



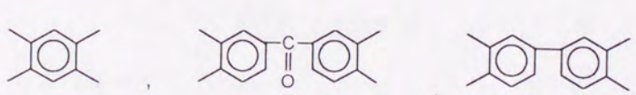
50



65



58

Ar :  ,

a' b' c'

Table 7 Results of preparations of polyamic acids 65

Polymer	Solvent[a]	Appearance[b]	η_{inh}[c] ($dl \cdot g^{-1}$)	Color
65a'	DMAc	H	0.30	yellow
65a'	NMP	S	0.34	yellow
65b'	NMP	S	0.29	yellow
65c'	NMP	S	0.32	yellow

[a] DMAc, N,N-Dimethylacetamide; NMP, 1-methyl-2-pyrrolidone.

[b] H, Heterogeneous system; S, homogeneous system.

[c] Inherent viscosity measured in NMP ($0.50 g \cdot dl^{-1}$) at 30℃

溶媒とした。これらの重合も均一系で反応は進行した。生成物のIRスペクトルはアミドIの吸収が1666cm^{-1}に、アミドIIの吸収が1526cm^{-1}に、そしてカルボン酸の$\nu_{(C=O)}$が1728cm^{-1}に、$\nu_{(O-H)}$が3500-2800cm^{-1}にそれぞれ観測された。

ポリアミド酸の加熱閉環を行う前に、TGを測定し800℃までの重量変化を観測したところ、重量減は80-380℃までで30%，次いで520-800℃までさらに17-27%減少した。ポリアミド酸の脱水閉環による重量減少は約3-4%と考えられるので、水以外のものによる重量減が生じたことになる。Kreuz[26]、西崎[27]らはポリアミド酸，またはポリアミド酸エステルをDMAc溶液からキャストしたフィルムを室温で減圧乾燥しても溶媒がフィルム中に残存していることを報告している。今回用いた溶媒はNMPであり、DMAcとは異なってはいるものの、この重量減少は脱水閉環による水と反応溶媒のNMPが揮発していったものと判断した。そこで電気炉を用いた加熱閉環はTGの一段目の重量減少の最大傾斜時にあたる180℃で2時間，さらに350℃まで昇温させ、すぐに電気炉から取り出し放冷する方法で行った。生成物のIRスペクトルを測定したところ、イミドの特性吸収である$\nu_{(C=O)}$吸収が1776，1716cm^{-1}に、$\nu_{(C-N)}$吸収が1350cm^{-1}にそれぞれ確認された。逆にポリアミド酸において観測された吸収であるアミドIの1666cm^{-1}、アミドIIの1526cm^{-1}、$\nu_{(C=O)}$の1728cm^{-1}、$\nu_{(O-H)}$の3500-2800cm^{-1}のピークはいずれも消失した。また窒素雰囲気中で行った熱重量分析(TG)による測定では、400℃までに重量減はみられず、これよりイミド化は完全に進行したとみなした。

２－２－８　4,4"-ジアミノ-o-テルフェニルからのポリイミド（５８）の性質

２－２－８－１　ポリイミドの溶解性

ポリイミド(５８)の溶解性は２－２－４－１と同様にして調べた。結果をTable 8に示す。ポリイミド(５８)の溶解性はあまり優れておらず、特に最も剛直な構造を持つ(５８ａ’)は濃硫酸以外には全く溶解しなかった。(５８ｂ’)もいくつかは一部可溶となったが、完全に溶解したのは濃硫酸だけであった。しかし(５８ｃ’)はm-クレゾールと濃硫酸に溶解した。

この結果を複素環であるキノキサリン構造を有するポリイミド(５６)，イミダゾール構造を有するポリイミド(５７)の溶解性と比較した。ポリイミド(５８)とポリイミド(５６)とでは(ａ’)，(ｂ’)，(ｃ’)のいずれでもほぼ同じような溶解性を示した。(５８)と(５７)とで比較すると、(５８ａ’)と(５７ａ’)はほとんど同じような溶解性であったのに対し、(ｂ’)，(ｃ’)では明らかに(５７)のほうが優れた溶解性を示した。

(ａ’)で溶解性に違いが出なかったのはピロメリット酸構造の剛直でかつ対称性の高い構造の影響が大きく、いずれも濃硫酸にしか溶解しなかった。しかし(ｂ’)，(ｃ’)ではピロメリット酸構造に比べて剛直性、対称性とも低下しており、o-テルフェニル構造と複素環構造の影響の違いが発現したと考えられる。

Table 8 Solubility of polyimides[a]

Polymer	CHO	Py	m-Cre	DMAc	NMP	HMPA	DMF	HCOOH	DMSO	H_2SO_4
5 6 a'	−	−	±	−	±	−	±	±	±	+
5 6 b'	−	±	±	−	±	−	−	±	±	+
5 6 c'	−	−	+	−	±	−	−	±	−	+
5 7 a'	*	−	*	−	−	*	−	(+)	−	+
5 7 b'	*	(+)	*	+	(+)	*	SW	+	(+)	±
5 7 c'	*	−	*	(+)	+	*	(+)	(+)	(+)	+
5 8 a'	−	−	−	−	−	−	−	−	−	+
5 8 b'	−	±	(±)	(±)	(±)	−	(±)	−	±	+
5 8 c'	−	(SW)	+	−	(±)	−	(SW)	−	−	+

[a] Measured at a concentration of 0.020g·ml^{-1}. Data in parenethese are those obtained on heating.
CHO, cyclohexanone; Py, pyridine; m-Cre, m-cresol; DMAc, dimethylacetamide;
NMP, 1-methyl-2-pyrrolidone; HMPA, hexamethylphosphoric triamide; DMF, dimethylformamide;
DMSO, dimethylsulfoxide.
+, soluble; ±, partially soluble; −, insoluble; SW, swelling; *, no data.

２－２－８－２　ポリイミドの耐熱性

ポリイミドの耐熱性としてポリアミドと同様にT_g，T_dを測定して検討した。測定は２－２－４－２に準じて行った。結果をTable 9に示す。ポリイミド(５８)はいずれも非常に高い耐熱性を示し、T_gは298-372℃，T_dは561-571℃であった。ここでポリイミド(５８)の耐熱性をキノキサリン構造を有する(５６)，イミダゾール構造を有する(５７)と比較した。まず(ａ’)では(５６)と(５８)はほぼ同じT_gであった。これは低い溶解性の結果と併せて、ピロメリット酸単位が剛直でかつ極めて対称性が高いために、2,3-キノキサリンジイル構造やo-テルフェニル構造は屈曲した構造であっても剛直なためにその影響があまり発現されなかったと考えられる。しかし剛直性がやや緩和された(ｂ’)，対称性が少し低下した(ｃ’)では(５６)，(５７)と(５８)の間で違いがみられ、明らかに複素環を有する(５６)，(５７)のほうがT_gは高かった。これは(ａ’)では構造が極めて剛直でかつ対称なために、もうこれ以上T_gの向上する余地がなかったが、(ｂ’)，(ｃ’)ではテトラカルボン酸二無水物単位の剛直性や対称性が低下した影響を受けて(５８)ではT_gが低下しただけなのに対し、(５６)，(５７)では分子鎖間の双極子－双極子相互作用の効果がテトラカルボン酸二無水物単位の影響による低下を補い高いT_gを保持できたと考えられる。

芳香族ポリイミドの熱分解に関しては、窒素雰囲気中では初期の分解生成物(気体)がＣＯ、CO_2であることが知られており

Table 9 Thermal properties of polyimides

Polymer	T_g [a] (℃)	T_d [b] (℃)
5 6 a	380	539
5 6 b	326	545
5 6 c	351	556
5 7 a	— [c]	541
5 7 b	356	547
5 7 c	357	543
5 8 a	372	563
5 8 b	298	561
5 8 c	319	571

[a] Measured by differential scanning calorimetry (DSC) (heating rate 10K·min^{-1} in nitrogen atmosphere).

[b] Temperature at 5% weight loss was determined by thermogravimetry (TG) (heating rate 10K·min^{-1} in nitrogen atmosphere).

[c] Not observed up to 300℃.

[137~139]、この生成機構はポリイミド主鎖骨格の最も解離しやすい結合が切断されてラジカルが生成し、これがイミド環を攻撃して分解させCO、CO_2を発生させると推定されている[139]。ここでの熱分解はイミド環がまず最初に解離したためあまりT_dに違いがみられなかったと考えられる。

2－2－9　4,4"-ジアミノ-o-テルフェニルと4,4'-[(イソプロピリデンビス(1,4-フェニレンオキシ)]ジアニリンの混合ジアミンからのコポリイミド(６０)の合成と性質

4,4"-ジアミノ-o-テルフェニル(５０)と4,4'-[(イソプロピリデンビス(1,4-フェニレンオキシ)]ジアニリン (DAPP)の混合ジアミンとピロメリット酸二無水物からコポリイミド(６０)を合成し、o-テルフェニル構造がポリイミドの諸性質に与える影響について検討した。混合アミンの割合はジアミン(５０)のモル分率(ｘ)が1.00, 0.75, 0.50, 0.25, 0とし、(５８)の合成同様二段階法[34]にて合成した。まず低温溶液法による開環重付加反応でコポリアミド酸を合成し、次いで電気炉を用いた加熱閉環にてコポリイミド(６０)を合成した。重合結果をTable 10に示す。反応はいずれも均一系で進行し、得られたコポリアミド酸のインヘレント粘度はポリイミド(６０)のアミド酸が0.34-1.92dl･g^{-1}であったが、いずれもo-テルフェニル構造の割合が増えるにつれてインヘレント粘度は低下する傾向を示した。これはDAPPがフレキシブルなエーテル結合やイソプロピリデン結合を有するため分子鎖が溶液中で

Table 10 Results and thermal properties of copolyimide 6 0

Polymer	x[a]	η_{inh}[b] ($dl \cdot g^{-1}$)	T_g[c] (℃)	T_d[d] (℃)
6 0	1.00	0.34	372	563
	0.75	0.57	351	534
	0.50	0.84	329	523
	0.25	1.05	309	515
	0	1.39	289	507

[a] Mole fraction of repeating unit containing o-terphenyl unit in copolyimides 6 0

[b] Inherent viscosity of corresponding polyamic acid measured in NMP ($0.50g \cdot dl^{-1}$) at 30℃.

[c] Measured by DSC (heating rate $10K \cdot min^{-1}$ in nitrogen atmosphere).

[d] Temperature at 5% weight loss was determined by TG (heating rate $10K \cdot min^{-1}$ in nitrogen atmosphere).

Table 11 Solubility of copolyimides 6 0 [a]

Polymer	x [b]	CHO	Py	m-Cre	DMAc	NMP	HMPA	DMF	HCOOH	DMSO	H_2SO_4
6 0	1.00	−	−	−	(SW)	−	−	−	−	−	+
	0.75	−	−	−	−	(±)	−	−	−	−	+
	0.50	−	−	(SW)	(SW)	(±)	−	−	−	−	+
	0.25	−	(SW)	−	(SW)	(±)	−	−	−	−	+
	0	(±)	−	−	(SW)	(±)	−	−	−	−	+

[a] Measured at a concentration of 0.020g·ml^{-1}. Data in parenethese are those obtained on heating.

[b] mole fraction of repeating unit containing o-terphenyl structure in copolyimides 6 0.

CHO, cyclohexanone; Py, pyridine; m-Cre, m-cresol; DMAc, dimethylacetamide; NMP, 1-methyl-2-pyrrolidone; HMPA, hexamethylphosphoric triamide; DMF, dimethylformamide; DMSO, dimethylsulfoxide.

+, soluble; ±, partially soluble; −, insoluble; SW, swelling.

広がりやすいのと、コポリアミド酸が生成する際に、かさ高く剛直なo-テルフェニル構造の導入により何らかの立体障害がポリアミド酸の生成に影響を及ぼしたためと考えられる。

耐熱性もTable 10に示す。T_gは289-372℃であったが、o-テルフェニル構造の割合が増加するにつれてT_gも高くなる傾向を示した。これはo-テルフェニル構造が屈曲した構造だが剛直であるのに対し、DAPPがフレキシブルなエーテル結合やイソプロピリデン構造を有するためであると考えられる。

T_dは507-563℃であり、o-テルフェニル構造の割合xの値が増加するにつれてT_dも高くなる傾向が認められた。これはDAPPの割合が増加するにつれて、コポリイミド中に占めるベンゼン環、イミド環の割合が低下し熱分解されやすくなったためと考えられる。

溶解性をTable 11に示す。コポリイミド(６０)の溶解性は余り優れず、完全に溶解したのはいずれのモル分率においても濃硫酸だけであった。これはテトラカルボン酸二無水物として用いた無水ピロメリット酸とo-テルフェニル構造を有するジアミン(５０)の剛直性によるものと考えられる。

２－３　実験

２－３－１　4,4'-ジアミノ-o-テルフェニル(５０)の合成

２－３－１－１　4,4"-ジニトロ-o-テルフェニル(６２)の合成

Garaponらの方法[16]に従いo-テルフェニル(６１)を無水酢酸中、90%硝酸にてニトロ化した。精製は氷酢酸で２回再結晶した。

収率　13%,　融点　222.5-223.5℃ (lit.[128]　221-225℃)

ＩＲ　1514, 1346cm^{-1}($\nu_{(NO2)}$); 854cm^{-1}($\nu_{(C-N)}$).

元素分析　$C_{18}H_{12}N_2O_4$　MW=320.3

計算値　C 67.50% H 3.78% N 8.75%

分析値　C 67.32% H 3.64% N 8.54%

２－３－１－２　4,4"-ジアミノ-o-テルフェニル(５０)の合成

Allenらの方法[129]とは異なり、4,4'-ジニトロ-o-テルフェニル(６２)を実験室的に簡便な塩化第一スズ－塩酸系で還元した。塩化第一スズ二水和物72.16gを143.0mlの濃塩酸に溶解させ、塩氷浴中で-18℃以下に冷却した後、窒素雰囲気下で15.00gの4,4'-ジニトロ-o-テルフェニルを撹拌しながら徐々に加えた。添加終了後室温に戻し、続いて油浴で60-70℃に加熱した。９時間後反応液の一部を水に滴下すると、沈殿物が残らず溶解しジアミン塩酸塩になっていることを確認して反応終了とした。生成した沈殿物を吸引ろ過し、これを200mlの水に溶かして20%NaOH水溶液200ml中に注ぐと白色沈殿物が生じた。再度ろ過して、5%NaOH水溶液で２回、蒸留水で３回洗浄して減圧乾燥した。精製は脱水エタノールにて再結晶した。

収率　66%,　融点　159.5-159.9℃ (lit.[129]　149℃)

ＩＲ(KBr)　3424, 3352cm^{-1}($\nu_{(N-H)}$); 1620cm^{-1}($\delta_{(N-H)}$).

元素分析　$C_{18}H_{16}N_2$　MW=260.3

計算値　C 83.04% H 6.20% N 10.76%

分析値　C 82.80% H 6.38% N 11.00%

2－3－2　4,4"-ジベンズアミド-o-テルフェニル（アミドモデル）（６３）の合成

窒素導入管、温度計のついた50ml四つ口フラスコに4,4'-ジアミノ-o-テルフェニル1.83g、DMAc10.3mlを加え、塩氷浴中で-18℃以下に冷却して、窒素気流中で撹拌して溶解させた後、メチルオキシラン7.9mlを加え５分撹拌し、さらに塩化ベンゾイル2.45mlを加えた。添加終了後-18℃で１時間、室温においてさらに２時間反応させた。水400ml中に注ぎ、ろ過して生成物を10%炭酸ナトリウム水溶液500mlで１回、水500mlで１回洗浄して減圧乾燥した。精製はシクロヘキサノンにて再結晶した。

収率　85%,　融点　323.4℃ (TG-DTA)

IR(KBr)　1650cm^{-1}($\nu_{(amide\,I)}$); 1522cm^{-1}($\nu_{(amide\,II)}$).

元素分析　$C_{32}H_{24}N_2O_2$　MW=468.5

計算値　C 82.03% H 5.16% N 5.98%

分析値　C 82.00% H 5.15% N 6.02%

2－3－3　直接重縮合法による4,4"-ジアミノ-o-テルフェニルからのポリアミド（５５）の合成

一例として(５５ａ)の合成例を示す。玉入りコンデンサ、塩化カルシウム管付きの窒素導入管、温度計のついた10ml四つ口反応管に塩化カルシウム0.0671g、塩化リチウム0.0221g、NMP0.5mlを入れ、窒素気流中加熱溶解させた。室温まで冷却した後、ピリジン0.22ml、亜リン酸トリフェニル0.525mlを加え撹拌した後、ジアミン(５０)を0.2603gとイソフタル酸0.1661gを加え、さらにNMPを0.6ml加えて115℃で５時間反応させた。反応終了後50%メタノール水溶液中に注ぎ、生じた沈殿をろ過後熱メタノールで洗浄後、60℃にて減圧乾燥した。

収率　97%,

η_{inh}=0.31dl·g^{-1} (0.50g·dl^{-1} at 30℃ in conc. H_2SO_4).

ＩＲ(KBr)　1658cm^{-1}($\nu_{(amide\,I)}$); 1520cm^{-1}($\nu_{(amide\,II)}$).

２－３－４　低温溶液重縮合法による4,4"-ジアミノ-o-テルフェニルからのポリアミド(５５)の合成

一例として(５５ａ)の合成例を示す。塩化カルシウム管付きの窒素導入管、温度計のついた10ml四つ口反応管に塩化リチウムを0.1537g、ジアミン(５０)を0.2603g、NMP2.0mlを入れ、窒素気流中溶解させた。塩氷浴(-18℃)で冷却した後、イソフタル酸クロリド0.2030g、メチルオキシラン0.78mlを加え１時間撹拌した後、-10~-15℃で１時間、さらに室温で５時間反応させた。反応終了後50%メタノール水溶液中に注ぎ、生じた沈殿をメタノールで還流後、60℃にて減圧乾燥した。

収率　85%

η_{inh}=0.46dl/g　(0.50g/dl at 30℃ in conc. H_2SO_4).

IR(KBr)　1658cm^{-1}($\nu_{(amide I)}$); 1520cm^{-1}($\nu_{(amide II)}$).

元素分析　$(C_{26}H_{18}N_2O_2)_n$　MW=$(390.6)_n$

計算値　C 79.98% H 4.65% N 7.17%

分析値　C 77.01% H 4.70% N 7.08%

2－3－5　4,4"-ジフタルイミド-o-テルフェニル（イミドモデル）（６４）の合成

窒素導入管、温度計のついた10ml四つ口反応管にジアミン（５０）0.5206g、DMAc3.0mlを加え、塩氷浴中で-15℃まで冷却して、窒素気流中で撹拌して溶解させた後、無水フタル酸0.5925gを加えた。添加終了後-15℃で１時間、室温でさらに４時間反応させた。反応溶液をガラス板上にキャスティングしホットプレート上で大部分の溶媒を除去した後、60℃で減圧乾燥した。これを回収し電気炉中で窒素気流下200℃で２時間加熱、その後300℃まで昇温し脱水閉環した。DMFより再結晶し、さらに昇華精製した。

収率　65%,　融点　307℃ (TG-DTA)

IR(KBr)　1780, 1716cm^{-1}($\nu_{(C=O)}$); 1360cm^{-1}($\nu_{(C-N)}$).

元素分析　$C_{34}H_{20}N_2O_4$　MW=520.5

計算値　C 78.45% H 3.87% N 5.38%

分析値　C 78.47% H 3.90% N 5.27%

２－３－６　4,4"-ジアミノ-o-テルフェニルからのポリイミド（５８）の合成

一例として（５８ａ’）の合成例を示す。塩化カルシウム管付きの窒素導入管、温度計のついた10ml四つ口反応管中にジアミン（５０）0.2603g、NMP1.0mlを入れ、窒素気流中で溶解した。塩氷浴(-18℃)で冷却した後、ピロメリット酸二無水物0.1281g、NMPをさらに1.0ml加え５時間反応させた。反応終了後室温に戻し、一昼夜放置した。反応溶液0.50mlをホールピペットで20mlメスフラスコにとり全体を20mlとしてインヘレント粘度を測定した。残りの反応溶液をガラス板上でキャスティングし、ホットプレート上(70℃)で大部分の溶媒を除去した後減圧乾燥しポリアミド酸（６５ａ’）を得た。

これを電気炉中減圧下180℃で２時間、続いて350℃まで昇温し、すぐに炉から出して放冷することよりポリイミド（５８ａ’）を得た。

ポリアミド酸（６５ａ’）

η_{inh}=0.34dl·g^{-1} (0.50g·dl^{-1} at 30℃ in NMP).

IR(KBr)　3500-2800cm^{-1}($\nu_{(O-H)}$); 1728cm^{-1}($\nu_{(C=O)}$);
1666cm^{-1}($\nu_{(amide\,I)}$); 1526cm^{-1}($\nu_{(amide\,II)}$).

ポリイミド（５８ａ’）

IR(KBr)　1776, 1716cm^{-1}($\nu_{(C=O)}$); 1350cm^{-1}($\nu_{(C-N)}$).

2－3－7　測定機器

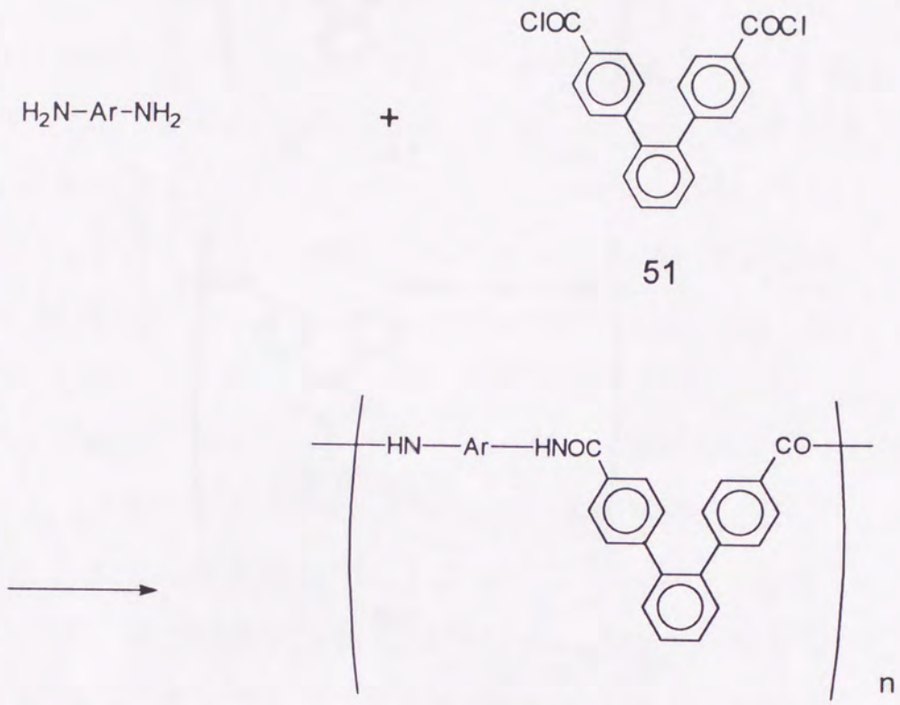
高温時の融点及び５％重量減少温度(T_d)の測定には熱重量分析－示差熱分析 TG-DTA 2000((株)マックサイエンス)を用いた。ガラス転移点(T_g)の測定には示差走査熱量計(DSC) 8055D1((株)理学電機)を用いた。これらの測定条件はいずれも窒素雰囲気下、昇温速度10K・min^{-1}にて行い、JIS規格[140,141]及び文献[142]に従って行った。赤外吸収スペクトル(IR)は270-30 ((株)日立製作所)でKBr錠剤法にて行った。^{13}C-NMRはJNM-GSX500 ((株)日本電子)を測定器として用い、125MHzにて、TMSを標準物質として、$CDCl_3$を溶媒として用い測定した。

3章　4,4"-o-テルフェニルジカルボン酸ジクロリドからのポリアミドの合成と性質

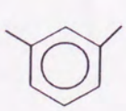
3－1　緒言

芳香族ポリアミドは優れた耐熱性を示すが、加工性は極めて低く[31]、これを改善する研究が盛んに進められている。そのうち本研究の２章でも4,4"-ジアミノ-o-テルフェニル(５０)から芳香族ポリアミド(５５)を合成し、ポリアミドの主鎖に剛直でかつ屈曲した構造を導入すると、優れた耐熱性を大きく損なうことなく各種有機溶媒に対する溶解性を大幅に改善できることを見いだしてきた。ただし２章ではジアミン単位に屈曲構造である4,4"-o-テルフェニルジイル構造を導入したが、ジカルボン酸単位にもこの構造を導入することが可能である。しかし、ポリアミドのジアミン単位とジカルボン酸単位のどちらにo-テルフェニル構造のような屈曲構造を導入するかで、溶解性、耐熱性にどのような相違が生じるかに関してはあまり検討されていない。

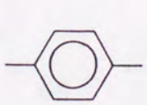
Dine-Hartらはポリアミドのモノマーの一方の相手を1,3-フェニレン構造または1,4-フェニレン構造とし、1,2-フェニレン構造をジアミン単位とジカルボン酸単位に導入した場合、ジアミン単位に導入したポリアミドの方がジカルボン酸単位よりも高い耐熱性を示したことを報告した[115]。Imaiらはポリアミドのモノマーの一方の構造を1,3-フェニレン構造とし、もう一方として2,5-(4-フェニル)-3,4-ジフェニルチオフェン構造を導入した場合、ジアミ



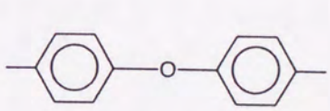
Ar :



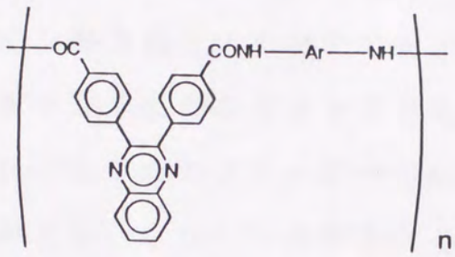
a ,



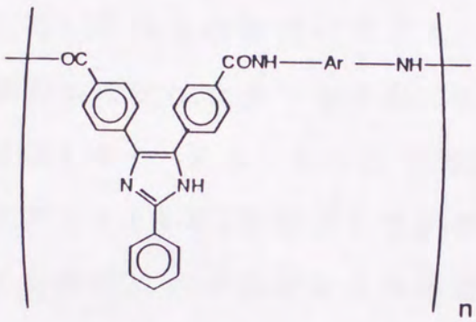
b ,



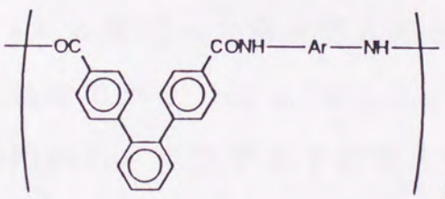
d



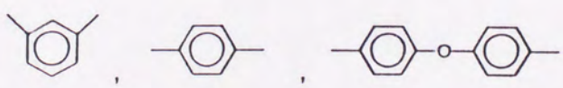
67



68



66

Ar : 

a b d

ン単位とジカルボン酸単位を入れ替えてもポリアミドの耐熱性、溶解性はあまり大きな変化がなかったことを報告した[78,85]。またAkutsuらはポリアミドのモノマーの一方の相手を1,3-または1,4-フェニレン構造とし、もう一つの相手として2,3-ビス(4-フェニル)キノキサリン構造を導入した場合、ジアミン単位にキノキサリン構造を導入した方がポリアミドの耐熱性は高かったことを報告した[79,86]。ただしこれらの報告の中でも、構造と諸性質の関連性についての詳細な検討はあまりなされていない。

そこで本章では4,4"-o-テルフェニルジカルボン酸ジクロリド(５１)からポリアミド(６６)を合成して耐熱性、溶解性について検討し、ジアミン単位にo-テルフェニル構造を有するポリアミド(５５)と諸性質を比較検討した。

加えてベンゼン環よりも極性の大きい複素環をジカルボン酸単位に導入したポリアミド(６７)[86](キノキサリン環を導入したもの),(６８)[91](イミダゾール環を導入したもの)とベンゼン環のみで構成される前述のポリアミド(６６)との間でも耐熱性、溶解性について比較検討し、ポリアミドの諸性質に与える極性基導入の効果についても併せて検討した。

３－２　結果と考察

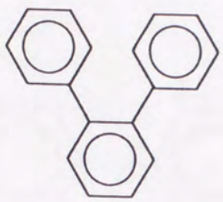
３－２－１　4,4"-o-テルフェニルジカルボン酸ジクロリド(５１)の合成

4,4"-o-テルフェニルジカルボン酸ジクロリド(５１)の合成は、o-テルフェニル(６１)を出発物質として３段階の反応にて合成した。まずMeyerらの方法[143]に従ってまず臭素化を行った。生成物の融点(169.5-170.0℃)は文献値(164℃)[143]と異なっていたので構造の検討を行った。^{13}C-NMRではTable 12に示すように計算値と実測値がほぼ一致し、元素分析も計算値と実測値が一致したことから、4,4"-ジブロモ-o-テルフェニル(６９)と同定した。^{13}C-NMRの計算値はo-テルフェニルの実測値にSilversteinらが報告したブロモ基のパラメータ[130]を用いて計算した。

次いでRossaらの報告した方法[144]で、(６９)からGrignard試薬を合成してこれとドライアイスを反応させ炭酸化し、加水分解してジカルボン酸(７０)を得た。さらにこのジカルボン酸と塩化チオニルを反応させてジカルボン酸ジクロリド(５１)とした。生成物の融点(164.0-169.1℃)は文献値(151-154℃)[144]と異なっていたが、IRスペクトルの測定結果ではジカルボン酸(７０)で観測されたν$_{O-H}$の3500-2500cm^{-1}のピークが消失し、ν$_{C=O}$のピークもジカルボン酸の1684cm^{-1}から1770cm^{-1}にシフトした。また元素分析の結果と併せてこの生成物を4,4"-o-テルフェニルジカルボン酸ジクロリド(５１)と同定した。

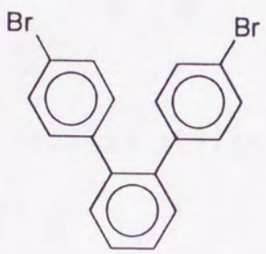
３－２－２　4,4"-o-テルフェニルジカルボン酸ジアニリド(７１)の合成

ポリアミド合成に先立ち、モデル化合物である4,4"-o-テル



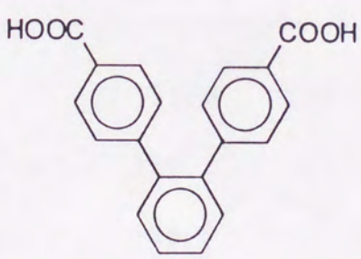
61

Br_2



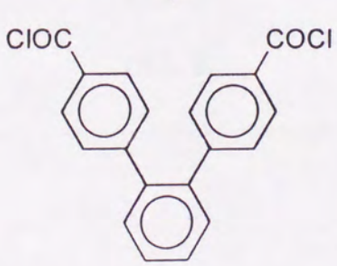
69

1) Mg 2) CO_2 3) H^+



70

$SOCl_2$



51

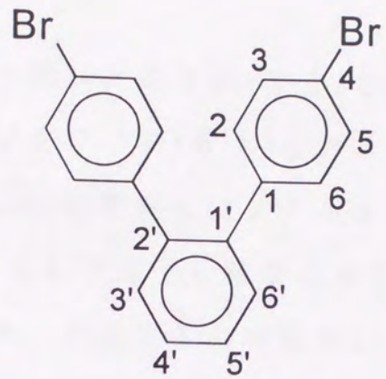


Table 12 ^{13}C-NMR chemical shifts of 4,4″-dibromo-o-terphenyl

Carbon	Calcd. (ppm)	Found (ppm)
1	139.9	139.2
2	129.1	131.2
3	134.0	131.5
4	120.9	121.0
1'	140.6	140.1
3'	129.9	127.8
4'	127.8	127.7

フェニルジカルボン酸ジアニリド(７１)を合成した。モノマーであるジカルボン酸ジクロリド(５１)とアニリンを低温溶液縮合法[8]にて反応させた。脱塩酸剤にはメチルオキシランを用い、NMP中-18℃で２時間，さらに室温で５時間させた。得られた生成物のIRを測定したところ、アミドＩの吸収が1648cm^{-1}に、アミドIIの吸収が1538cm^{-1}にそれぞれみられ、また元素分析の計算値と実測値が一致したことから、この生成物を4,4"-o-テルフェニルジカルボン酸ジアニリド(７１)と同定した。

３－２－３　4,4"-o-テルフェニルジカルボン酸ジクロリドからのポリアミド(６６)の合成

ポリアミド(６６)の合成はモノマーの一方をジカルボン酸ジクロリド(５１)とし、相手モノマーのジアミンはm-フェニレンジアミン(ａ)，p-フェニレンジアミン(ｂ)，4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(ｄ)の三種類とした。重合は脱塩酸剤として炭酸リチウムまたはメチルオキシランを用いた低温溶液重縮合法[8]にて行った。結果をTable 12に示す。ポリアミド(６６ａ)の合成において脱塩酸剤を炭酸リチウムとメチルオキシランの両者を用いて検討したところ、メチルオキシランの方が生成したポリアミドの固有粘度は高かった。ゆえに(６６ｂ)，(６６ｄ)の合成ではメチルオキシランを脱塩酸剤に用いた。得られたポリマーはいずれも白色粉末状または繊維状であり、収率は96.0-98.9％と定量的で、インヘレント粘度は0.41-1.17dl･g^{-1}であった。生成物のIRを測定した

Table 13 Data for prepared polyamides 6 6

Polymer	Method[a]	Yield (%)	η_{inh}[b] ($dl \cdot g^{-1}$)
6 6 a	LS1	96.9	0.41
6 6 a	LS2	93.2	0.23
6 6 b	LS1	98.9	1.17
6 6 d	LS1	96.0	0.78

[a] LS1, Low temperature solution condensation method used methyloxirane as acid acceptor; LS2, Low temperature solution condensation method used lithium carbonate as acid acceptor.

[b] Inherent viscosity measured in conc. H_2SO_4 ($0.50 g \cdot dl^{-1}$) at 30℃.

ところアミドモデル化合物(７１)のアミドⅠ、Ⅱ吸収帯と同じ領域にポリアミドⅠ、Ⅱの吸収が観測されたことから、これらの生成物をポリアミド(６６)と同定した。

３－２－４　4,4"-o-テルフェニルジカルボン酸ジクロリドからのポリアミド(６６)の性質

３－２－４－１　ポリアミドの溶解性

ポリアミドの各種有機溶媒に対する溶解性は２－５－１と同様の方法で行った。ポリアミド(６６)の結果と比較のために4,4"-ジアミノ-o-テルフェニルから合成したポリアミド(５５)、ジカルボン酸単位にキノキサリン構造を有するポリアミド(６７)、イミダゾール構造を有するポリアミド(６８)の溶解性をTable 13に示す。

m-フェニレン構造を有するポリアミド(６６ａ)はH_2SO_4、DMSO、DMF、HMPA、NMP、DMAc、m-Cre、Pyに溶解した。特に極性の低いm-クレゾールやピリジンにも室温で溶解し、優れた溶解性を示した。ところがp-フェニレン構造を有する(６６ｂ)は極めて溶解性が低く、80℃に加熱してもH_2SO_4にしか溶解しなかった。ただし塩化リチウムを5%溶媒に添加したNMP、DMAcには室温で溶解した。塩化リチウムをNMPやDMAcに添加すると分子間または分子内においてアミド結合間の水素結合を断ち切りポリアミドの溶解性を向上させる[145]ことが知られており、この作用により分子間凝集力が弱まり溶解したと考えられる。m-フェニレン構造よりもp-フェニレ

Table 14 Solubilities of polyamides[a]

Polymer	CHO	Py	m-Cre	DMAc	NMP	HMPA	DMF	HCOOH	DMSO	H_2SO_4
5 5 a	(+)	+	+	+	+	+	+	−	+	+
5 5 b	(±)	−	(+)	+	+	+	(+)	−	+	+
5 5 c	±	(+)	+	+	+	(+)	SW	−	+	+
6 6 a	±	+	+	+	+	(+)	(+)	(±)	+	+
6 6 b	−	−	−	+[b]	+[b]	±	−	−	−	+
6 6 c	±	±	±	±	+	+	±	−	±	+
6 7 a	−	SW	+	+	+	±	+	±	+	+
6 7 b	−	SW	+	(+)	+	±	−	−	−	+
6 7 d	−	±	+	+	+	±	+	SW	+	+
6 8 a	±	+	+	+	+	±	+	+	+	+
6 8 b	±	+	+	+	+	±	+	+	+	+
6 8 d	±	+	+	+	+	±	+	+	+	+

[a] Measured at a concentration of 0.020g·ml^{-1}. Data in parenethese are those obtained on heating.
CHO, cyclohexanone; Py, pyridine; m-Cre, m-cresol; DMAc, dimethylacetamide;
NMP, 1-methyl-2-pyrrolidone; HMPA, hexamethylphosphoric triamide; DMF, dimethylformamide;
DMSO, dimethylsulfoxide.
+, soluble; ±, partially soluble; −, insoluble; SW, swelling.
[b] Lithium chloride was added at room temperature.

ン構造の方が対称性が高いために、ある程度溶解性が低下することが考えられるが、これほどの大きな相違は対称性だけでは説明できず，何か他の要因も影響したものと考えられる。4,4'-オキシジフェニレン構造を有する(６６ｄ)はNMP、HMPA、H_2SO_4に溶解した。

これらの溶解性をジアミン単位に4,4"-o-テルフェニルジイル構造を導入したポリアミド(５５)の対応するものと比較すると、まず(ａ)では(５５ａ)と(６６ａ)の溶解性にあまり大きな違いはなかった。また(５５ｄ)と(６６ｄ)では(５５ｄ)の方が少し溶解性が高かった。しかしp-フェニレン構造を有する(ｂ)では、(５５ｂ)に比べて(６６ｂ)の溶解性は大きく低下し、塩化リチウムを添加しなければ加熱しても濃硫酸にしか溶解しなかった。塩化リチウム添加による溶解性試験の結果も考慮すると、ポリアミド主鎖の構造において4,4"-o-テルフェニルジイル構造とp-フェニレン構造の組み合わせではジカルボン酸単位にo-テルフェニル構造を導入した(６６ｂ)の構造の方が(５５ｂ)の構造よりも分子間水素結合しやすくなっていると考えられ、この影響で分子鎖間においてより凝集したためと思われる。

次に複素環を有するポリアミド(６７)、(６８)と(６６)の溶解性を比較した。まず(ａ)では(６６ａ)と(６７ａ)ではほぼ同じ溶解性を示したが、これらよりも(６８ａ)の溶解性は優れていた。(ｄ)では(６７ｄ)と(６８ｄ)は同程度の溶解性を示したが、これらよりも(６６ｄ)の溶解性は低かった。ところが(ｂ)では(６７ｂ)，(６８ｂ)に比して(６６ｂ)は極めて低い溶解性を示した。

本研究の２章でもアラミドの構造にベンゼン環よりも複素環を導入した方が溶解性の向上が認められたが、ここでもその傾向は認められキノキサリン環を導入した(６７)、イミダゾール環を導入した(６８)の方がo-テルフェニル構造を有する(６６)よりも高い溶解性を示した。これは２章で述べたように複素環の有する極性のために分子鎖と極性溶媒分子間で双極子-双極子相互作用を引き起こし溶媒和しやすくなったためと考えられる。また、(６７)と(６８)ではイミダゾール環を有する(６８)の溶解性の方が高かったが、これは阿久津が報告[146]したようにイミダゾール環の極性の方が大きいことによる。

３－２－４－２　ポリアミドの耐熱性

ポリマーの熱的性質については２－５－２と同様の方法で測定した。ポリアミド(６６)の結果と比較のためポリアミド(５５)、(６７)、(６８)の耐熱性をあわせてTable 15に示す。

ポリアミド(６６)のT_gは(６６ｂ)が333℃と最も高く、(６６ａ)は283℃、(６６ｄ)は281℃であった。またT_dは445-466℃の値が得られ、600℃における重量残存率は52-56％であった。熱的性質については特に(６６ｂ)が高い耐熱性を示した。

この(６６)の耐熱性をジアミン単位にo-テルフェニル構造を有するポリアミド(５５)の耐熱性と比較した。(ａ)、(ｄ)に関してはT_g、T_dともほぼ同じであった。しかし(ｂ)においては、T_dはほぼ同じ値であったのに対し、T_gでは(５５ｂ)よりも(６６ｂ)の方

が44° 高い値を示した。

屈曲した構造とp-フェニレン構造の組み合わせで従来報告されているものでは、Dine-Hartらがp-フェニレン構造とo-フェニレン構造の組み合わせのポリアミドではo-フェニレン構造をジアミン単位に導入した方がポリアミドの軟化点は高かったことを報告した[115]。同様にAkutsuらは2,3-ビス(4-フェニル)キノキサリン構造とp-フェニレン構造の組み合わせのポリアミドではジアミン単位に屈曲構造を導入した方が高い耐熱性を示したことを報告した[79,86]。これらDine-HartとAkutsuらの結果は、芳香族ポリアミドの高い耐熱性を維持するためには、剛直かつ屈曲している構造をジアミン単位に導入した方がよいということを示唆している。

しかし、(５５ｂ)と(６６ｂ)の耐熱性と構造の関係は、屈曲性、剛直性がo-フェニレン構造などと類似しているにも関わらず、o-テルフェニル構造をジカルボン酸単位に導入した方が高い耐熱性が得られ、前述の示唆とは逆の結果が得られた。Dine-Hartはジカルボン酸単位にo-フェニレン構造を導入した際の耐熱性の低下の理由について、立体的かさ高さと分子内水素結合を挙げている。しかし、立体的かさ高さは一概に耐熱性を低下させるとは言い切れないし、分子内水素結合はo-テルフェニル構造ではアミド結合間が一分子内では立体的に離れているために起こり得ない。これは前述の溶解性の結果から、(６６ｂ)は分子間水素結合性が高いことが示唆されているので、何らかの構造的な影響により(６６ｂ)が分子間水素結合しやすく、この影響によるものと考えられる。

ポリアミド(６６)の耐熱性を複素環を有するポリアミド(６７),

Table 15 Thermal properties of polyamides

Polymer	Tg[a] (℃)	Td[b] (℃)	Residual weight at 600℃ (%)[c]
5 5 a	283	442	58
5 5 b	289	462	57
5 5 d	283	443	49
6 6 a	283	445	56
6 6 b	333	466	53
6 6 d	281	452	52
6 7 a	296	463	*[d]
6 7 b	329	442	*[d]
6 7 d	303	479	*[d]
6 8 a	343	483	84
6 8 b	361	487	80
6 8 d	329	486	82

[a] Measured by differntial scanning calorimetry (DSC) (heating rate 10 $K \cdot min^{-1}$ in nitrogen atmosphere).

[b] Temperature at 5% weight loss was determined by thermogravimetry (TG) (heating rate 10 $K \cdot min^{-1}$ in nitrogen atmosphere).

[c] Determined by TG.

[d] No data.

(６８)と比較した。(ａ)、(ｂ)、(ｄ)のいずれにおいてもTg、Tdともに(６８)が最も高く(６７)、(６６)の順に低くなった。阿久津はポリアミドの耐熱性が(６７)よりも(６８)のほうが高い理由について、イミダゾール環とキノキサリン環の双極子モーメント大きさの違いを挙げている[146]。イミダゾール環のほうが双極子モーメントが大きく、ゆえに分子鎖間の双極子－双極子相互作用が強くなり、分子間凝集力が大きくなったためにイミダゾール環を有するポリアミド(６８)の耐熱性の方が高いとしている。他方、溶解性は分子鎖と極性溶媒分子間で双極子－双極子相互作用が働き、高い耐熱性を保持したまま溶解性が改善されたとしている。o-テルフェニル構造はイミダゾール環やキノキサリン環のような複素原子を含まずベンゼン環のみで構成されているため、双極子モーメントは極めて小さいと考えられる。ゆえに(６７)、(６８)に比較して(６６)は耐熱性がより低下したと考えられる。

３－２－４－３　ポリアミドの結晶性

ポリアミド(６６)の結晶性をＸ線回折によって調べたところ、(６６ａ)-(ｃ)のいずれにおいても明確なピークは観測されなかった。このことよりポリアミド(６６)は非晶質であることがわかった。これは4,4"-o-テルフェニルジイル構造が剛直ではあるものの屈曲した構造であるために分子が配向しにくかったためであると考えられる。

3－3　実験

3－3－1　4,4"-o-テルフェニルジカルボン酸ジクロリド(５１)の合成

3－3－1－1　4,4"-ジブロモ-o-テルフェニル(６９)の合成

Meyerらの方法[143]に従い、鉄を触媒としてo-テルフェニルと臭素を反応させて合成した。精製は氷酢酸で２回、n-ヘキサンでさらに１回再結晶した。

収率　35%,　融点　169.5-170.0℃　(lit.[143] 164℃)

元素分析　$C_{18}H_{12}Br_2$　MW=388.1

計算値　C 55.70%　H 3.12%

分析値　C 55.54%　H 2.93%

3－3－1－2　4,4"-o-テルフェニルジカルボン酸(７０)の合成

Rossaらの方法[144]に従い、4,4"-ジブロモ-o-テルフェニル(６９)からGrinard試薬を合成し、これとドライアイスをTHF中で反応させ、生成した塩を塩酸で加水分解することにより4,4"-o-テルフェニルジカルボン酸(７０)を合成した。精製は一度10%水酸化ナトリウム水溶液にジカルボン酸(７０)を溶解させ、これをろ過した後、ろ液を塩酸で酸性にしてカルボン酸を再度析出させた。得られた沈殿を蒸留水で煮沸洗浄して塩化ナトリウムを除去し、

60℃で減圧乾燥した。

収率　74%,　融点　365.9℃　(TG-DTA) (lit.[144]　317-320℃)

IR　3500-2500cm^{-1}($\nu_{(O-H)}$); 1684cm^{-1}($\nu_{(C=O)}$)

元素分析　$C_{20}H_{14}O_4$　MW=318.33

計算値　C 75.46%　H 4.43%

分析値　C 75.11%　H 4.22%

3－3－1－3　4,4"-o-テルフェニルジカルボン酸クロリド(５１)の合成

Rossaらの方法[144]に従い、4,4"-o-テルフェニルジカルボン酸(７０)と塩化チオニルにN,N-ジメチルホルムアミドを触媒量添加して反応させ合成した。精製は脱水トルエンから２回再結晶した。

収率　65%,　融点　164.0-169.1℃　(lit.[144]　151-154℃)

IR　1770cm^{-1}($\nu_{(C=O)}$)

元素分析　$C_{20}H_{12}Cl_2O_2$　MW=355.2

計算値　C 67.63%　H 3.40%

分析値　C 67.85%　H 4.01%

3－3－2　4,4"-o-テルフェニルジカルボン酸ジアニリド(７１)の合成

ポリアミド合成に先立ち、アミドモデル化合物(７１)をジカルボン酸ジクロリド(５１)とアニリンから２－６－２と同様の低温

溶液法[8]で合成した。精製はシクロヘキサノンから再結晶した。

収率　96%,　融点　337.0℃　(TG-DTA)

IR　1648cm^{-1}($\nu_{(amide\,I)}$); 1538cm^{-1}($\nu_{(amide\,II)}$)

元素分析　$C_{32}H_{24}N_2O_2$　MW=468.5

計算値　C 82.03%　H 5.16%　N 5.98%

分析値　C 81.74%　H 5.11%　N 5.90%

3－3－3　4,4"-o-テルフェニルジカルボン酸ジクロリドからのポリアミド(６６)の合成

脱塩酸剤としてメチルオキシランを用いた低温溶液重合法[8]にて行った。一例として(６６ｂ)の合成例を示す。塩化カルシウム管の付いた窒素導入管と撹拌器をつけた10mlの４つ口反応管に0.1081gのp-フェニレンジアミン，0.1503gの塩化リチウムと3.0mlのNMPを入れた。完全に溶解させるまで撹拌し、溶解後-20℃まで冷却して0.3552gのジカルボン酸ジクロリド(５１)と0.78mlのメチルオキシランを添加して-20℃で２時間、さらに室温で５時間反応させた。反応終了後反応溶液を50%メタノール水溶液に注ぎ、生成した沈殿をグラスフィルターでろ過した。得られた沈殿を熱メタノールで洗浄し、60℃で減圧乾燥した。

収率　99%

η_{inh}=1.17 $dl \cdot g^{-1}$　(0.50$g \cdot dl^{-1}$ conc. H_2SO_4 at 30℃)

ＩＲ　1642cm^{-1}($\nu_{(amide\,I)}$); 1514cm^{-1}($\nu_{(amide\,II)}$)

元素分析　$(C_{26}H_{18}N_2O_2)_n$　MW=$(390.4)_n$

計算値　C 79.98%　H 4.65%　N 7.17%

分析値　C 77.23%　H 4.68%　N 6.78%

他のポリアミドもこの方法に従って合成した。

3－3－4　測定機器

高温時の融点及び５％重量減少温度(T_d)の測定には熱重量分析－示差熱分析 TG-DTA 2000((株)マックサイエンス)を用いた。ガラス転移点(T_g)の測定には示差走査熱量計(DSC) 8055D1((株)理学電機)を用いた。これらの測定条件はいずれも窒素雰囲気下、昇温速度10K/minにて行い、JIS規格[140,141]及び文献[142]に従って行った。赤外吸収スペクトル(IR)は270-30 ((株)日立製作所)でKBr錠剤法にて行った。^{13}C-NMRはJNM-GSX500 ((株)日本電子)を測定器として用い、125MHzにて、TMSを標準物質として、$CDCl_3$を溶媒として用い測定した。Ｘ線回折は、水平ゴニオ型Ｘ線回折計((株)理学電機)を使用し、ターゲットＣｕ、電圧25kV、電流10mAにて測定した。

4章　2,5-トリプチセンジアミン（9,10-ジヒドロ-9,10-o-ベンゼノアントラセン-1,4-ジアミン）からのポリアミド及びポリイミドの合成と性質

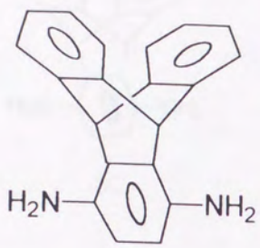
4－1　緒言

優れた耐熱性を有する芳香族ポリアミドやポリイミドは、その剛直な構造のために成形性が低く[31]、特に各種有機溶媒に対する溶解性の向上に着眼がおかれた研究が幅広く行われている。この手段の一つとしてポリアミドやポリイミドの側鎖にかさ高い置換基を付与させる方法がある。一般に、側鎖にかさ高い置換基を付与すると主鎖の自由回転が妨げられて融解エントロピーが小さくなり融点やガラス転移点は高くなる[10,17]が、芳香族ポリアミドやポリイミドのように剛直な構造の主鎖にかさ高い側鎖を導入するとすると主鎖の自由回転に影響を及ぼすことなく、逆に分子鎖同士が凝集するのを妨げ、分子間凝集力が低下し、融点やガラス転移点はやや低下するものの有機溶媒に対する溶解性は向上することが知られている。久世らはポリ(m-フェニレンテレフタルアミド)の側鎖にメチル基を導入し、得られたポリアミドの融点やガラス転移点は低下したものの、DMFに対する溶解性は向上したことを報告している[147]。Imaiらはp-フェニレンイソフタルアミドの側鎖にt-ブチル基を導入したポリアミドがDMAc、NMP、DMSO、ピリジンに溶解したことを報告している[75]。Harrisらはポリイミドのモノマーとして、側鎖に6つのベンゼン環を有する芳香族テトラカ

ルボン酸二無水物(４４)を用い、得られた芳香族ポリイミドは極性の低いクロロホルムにも溶解したことを報告している[110]。他にもポリアミド、ポリイミドの側鎖にかさ高い置換基を導入して溶解性を改善した報告があるが[67,78~83,85~91,93~94,96~104,108~110,112]、しかし従来報告されてきたもののほとんどが二次元的なかさ高さを有する置換基であるのに対し、三次元的なかさ高さを有する置換基を導入したポリアミド、ポリイミドについてはあまり研究されていない。二次元的な構造よりも三次元的なかさ高さを有する構造の方が、側鎖導入による溶解性改善の効果は大きいことが期待できる。

そこで本研究では、このような三次元的なかさ高さを有する構造としてトリプチセン構造(9,10-ジヒドロ-9,10-o-ベンゼノアントラセン構造)[116]に着目した。トリプチセン構造はビシクロ(2,2,2)オクタン環の３つの対称な位置にそれぞれベンゼン環を有しており、対称性が高くしかも三次元的にかさ高い構造である。

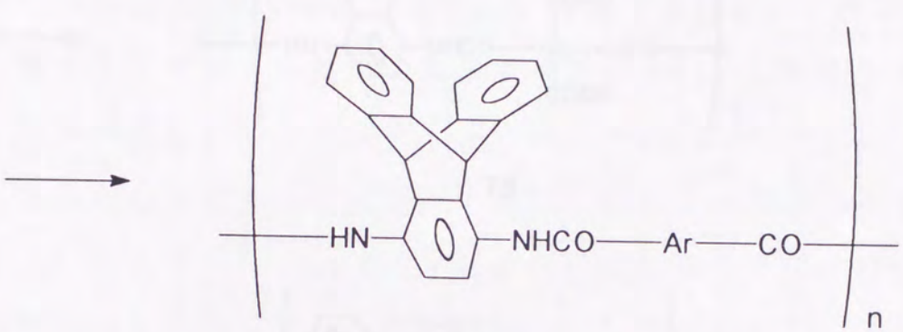
トリプチセン構造を有するポリマーに関しては、9,10-トリプチセンジイル構造を有するポリマーとしてKlandermanらがポリエステル[148]を、Hoffmeisterらがポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリオキサゾールを[117]、Rippieがポリアミド[149]を報告している。これらのポリマーの諸性質についてはあまり詳細に検討されていないが、9,10-トリプチセンジイル構造をポリマー主鎖に導入すると主鎖に脂肪族部分が存在し、特にポリアミド、ポリイミドではこの部分がアミド結合またはイミド結合と直接結合するため、特にガラス転移点などの物理的耐熱性は低いことが予



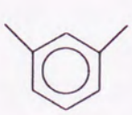
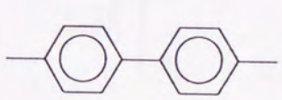
52

+ XOC–Ar–COX

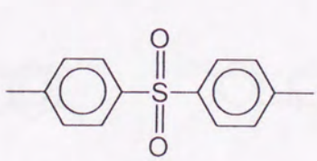
X : OH , Cl



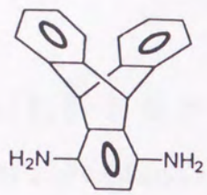
72

Ar :  , ,  ,

a b c

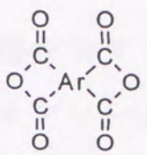


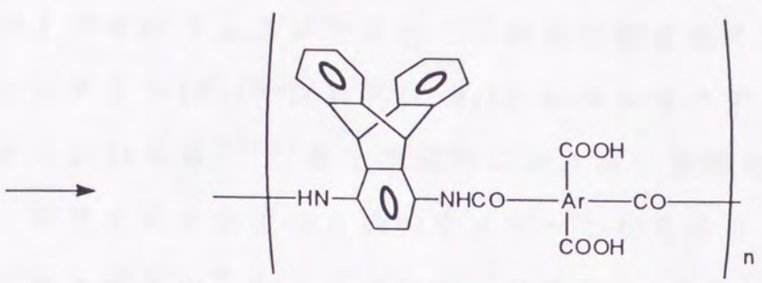
e



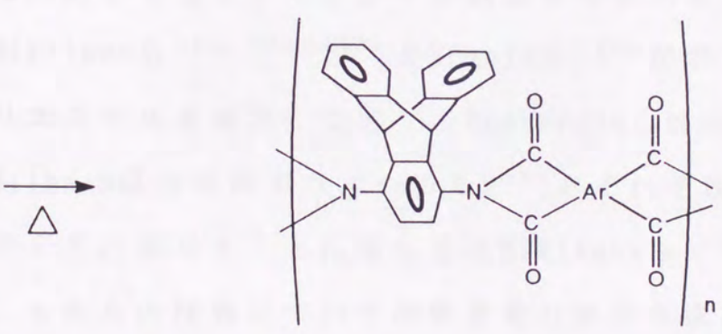
52

+



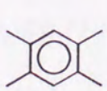


73

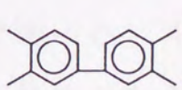


74

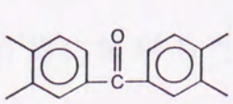
Ar :



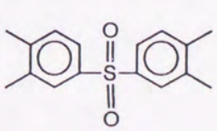
a'



b'



c'



d'

想される。2,6-トリプチセンジイル構造を有するポリマーとしてChernikhov, Bogdanovらがポリオキサチアゾール類を報告している[150,151]。

本４章ではトリプチセン構造の対称な位置にある３つのベンゼン環の１つをp-フェニレンジアミン構造に置き換えた2,5-トリプチセンジアミン(9,10-ジヒドロ-9,10-o-ベンゼノアントラセン-1,4-ジアミン)(５２)[116]を三次元的にかさ高い側鎖を有するポリアミド、ポリイミド合成のためのモノマーとして着目し芳香族ジアミンである前述の2,5-トリプチセンジアミン(５２)に着目し、これから合成したポリアミド、ポリイミドについてその諸性質を検討した。2,5-トリプチセンジイル構造を有するポリマーに関しては、Mikitaevら[152,154~157]とKozolvら[153]がポリエステル及びコポリエステルを報告しており、Kocherginらはエポキシ樹脂[158]を、Wilharmは芳香族ポリエーテル[159]をそれぞれ報告している。ポリアミド、ポリイミドに関してはMikitaevら[118]が報告しているが、それらの性質については熱重量分析から決定された10%重量減少温度しか報告されておらず、他の熱的性質や有機溶媒に対する溶解性に関しては検討されていない。またインヘレント粘度も中程度のもの(0.40-0.50dl·g^{-1})であった。本研究ではジアミン(５２)から、より高いインヘレント粘度を有するポリアミド(７２)、ポリイミド(７４)を合成し、可溶性耐熱性高分子として耐熱性、溶解性について詳細に検討した。

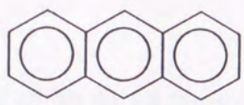
4－2　結果と考察

4－2－1　2,5-トリプチセンジアミン(５２)の合成

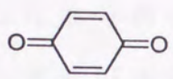
2,5-トリプチセンジアミン(５２)はBartlettらの方法[116]に従い、アントラセン(７５)を出発物質として以下のように合成した。まず、Diels-Alder反応により(７５)とp-キノンから(７６)を合成し、これを転位させてヒドロキノン(７７)を得た。(７７)を臭素酸カリウムで酸化してキノン(７８)とし、さらにヒドロキシルアミン塩酸塩にてジオキシム(７９)を合成した。最後にこれを塩化スズ－塩酸系で還元して2,5-トリプチセンジアミン(５２)を得た。出発物質からの収率は27%であった。得られた生成物の融点(310℃, DTA)は文献値[116](307℃)とほぼ同じであり、IRスペクトルを測定したところν_{N-H}の吸収が3464, 3384cm^{-1}に、δ_{N-H}の吸収が1618cm^{-1}に観測され、元素分析の結果よりジアミン(５２)と同定した。

4－2－2　2,5-ジベンズアミドトリプチセン(８０)(アミドモデル)の合成

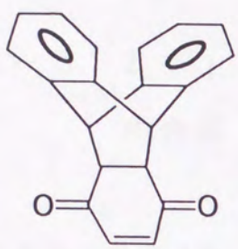
合成に先立ち、ジアミン(５２)と塩化ベンゾイルからアミドモデル化合物である2,5-ジベンズアミドトリプチセン(８０)を合成した。反応は２－３と同様に脱塩酸剤としてメチルオキシランを用いた低温溶液法[8]にて行った。収率は91%と定量的であり、得ら



75

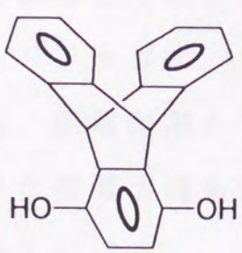


p-quinone



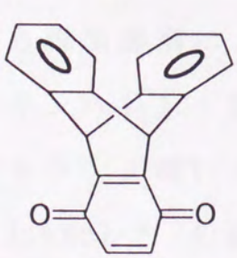
76

CH_3COOH



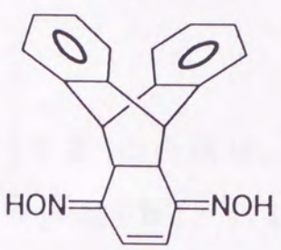
77

$KBrO_3$



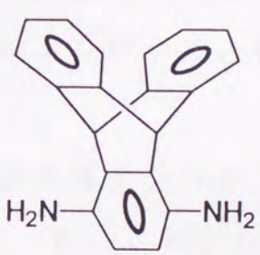
78

$HONH_2 \cdot HCl$



79

1) $SnCl_2$, HCl
2) NaOH



52

れた生成物のIRスペクトルは1654，1514cm^{-1}にアミドⅠ，Ⅱの吸収がみられ、また元素分析の計算値と実測値が一致したことから、この生成物をアミドモデル化合物(８０)と同定した。

４－２－３　2,5-トリプチセンジアミンからのポリアミド(７２)の合成

ジアミン(５２)からのポリアミド(７２)の合成は、相手モノマーとしてテレフタル酸(ａ)，イソフタル酸(ｂ)，4,4'-ビフェニルジカルボン酸(ｃ)，4,4'-スルホニル二安息香酸(ｅ)の４種のジカルボン酸もしくはその酸クロリドを用いて行った。重合法は亜リン酸トリフェニル，ピリジンを縮合剤に用いた直接重縮合法[131,132]と、脱塩酸剤として炭酸リチウムもしくはメチルオキシランを用いた低温溶液重縮合法[8]の二法により行った。結果をTable 16に示す。

いずれのモノマーの場合でも直接法ではインヘレント粘度は低く、0.13-0.20dl･g^{-1}(濃硫酸中)であった。これと比較して低温溶液法で重合した方がインヘレント粘度は高く、また低温溶液法の場合でも脱塩酸剤にメチルオキシランを用いた方が炭酸リチウムよりもインヘレント粘度は高かった。特に(７２ｃ)においてメチルオキシランを用いた低温溶液法の場合がインヘレント粘度が最も高く1.68dl･g^{-1}の値が得られ、他でも1.00-0.67dl･g^{-1}の値であった。収率は定量的であった。得られたポリマーのIRスペクトルを測定したところモデル化合物(８０)のアミドⅠ、Ⅱ吸収帯と同

Table 16 Results of preparation of polyamides 7 2

Polymer	Method[a]	Yield (%)	η_{inh}[b] ($dl \cdot g^{-1}$)	Appear-ance[c]	Color
7 2 a	DM	92.0	0.13	P	white
7 2 a	LS1	97.0	0.67	S	white
7 2 a	LS2	101.1	0.44	S	white
7 2 b	DM	78.3	0.11	S	pale yellow
7 2 b	LS1	99.9	1.68	P	pale yellow
7 2 b	LS2	102.1	0.97	P	pale yellow
7 2 c	LS1	101.2	1.00	S	pale yellow
7 2 c	LS2	101.0	0.48	P	pale yellow
7 2 e	DM	100.8	0.20	S	white
7 2 e	LS1	96.5	0.84	S	white
7 2 e	LS2	96.3	0.69	S	white

[a] DP, Direct polycondensation method; LS1, Low temperature solution condensation method used methyloxirane as acid acceptor; LS2, Low temperature solution condensation method used lithium carbonate as acid acceptor.

[b] Inherent viscosity measured in conc. H_2SO_4 (0.50 $g \cdot dl^{-1}$) at 30°C.

[c] S : Homogeneous system, P : Heterogenous system.

じ領域に吸収が認められたことから、これらのポリマーをポリアミド(７２)と同定した。

４－２－４　2,5-トリプチセンジアミンからのポリアミド(７２)の性質

４－２－４－１　ポリアミドの溶解性

ポリアミドの溶解性は２－５－１と同様の方法で調べた。結果をTable 17に示す。(７２ｂ)、(７２ｃ)の溶解性は低く、室温では硫酸にしか完全に溶解せず、加熱(90℃)しても完全に溶解したのは硫酸のみであった。ただし(７２ｂ)、(７２ｃ)とも無機塩として塩化リチウムを5%添加したNMPには室温で溶解した。(７２ｂ),(７２ｃ)に関しては、ジカルボン酸単位がテレフタル酸もしくは4,4'-ビフェニルジカルボン酸であり、いずれの主鎖も極めて剛直でかつ対称性が高いため、トリプチセンの側鎖導入の効果が発現できなかったと考えられる。

しかし(７２ａ)の溶解性は優れており硫酸、DMSO、DMF、NMP、DMAcに、さらに加熱時はピリジンにも溶解した。(７２ｅ)の溶解性も高く硫酸、DMSO、NMP、DMAcに、さらに加熱時はHMPAに溶解した。

これは(７２ａ)は(７２ｂ)よりも対称性が低く、また(７２ｅ)は(７２ｂ),(７２ｃ)よりも剛直さが緩和されているため主鎖自体の効果に加えてトリプチセン基導入の効果が発現され溶解性がか

Table 17 Solubility of polyamides 7 2 [a]

Polymer	CHO	Py	m-Cre	DMAc	NMP	HMPA	DMF	DMSO	H_2SO_4
7 2 a	−	(+)	−	+	+	±	+	+	+
7 2 b	−	−	−	−	+[b]	−	−	−	+
7 2 c	(±)	±	(±)	(±)	+[b]	(±)	±	±	+
7 2 e	SW	±	SW	+	+	(+)	±	+	+

[a] Measured at a concentration of 0.020g·ml^{-1}. Data in parenethese are those obtained on heating.

CHO, cyclohexanone; Py, pyridine; m-Cre, m-cresol; DMAc, dimethylacetamide; NMP, 1-methyl-2-pyrrolidone; HMPA, hexamethylphosphoric triamide; DMF, dimethylformamide; DMSO, dimethylsulfoxide.

+, soluble; ±, partially soluble; −, insoluble; SW, swelling.

[b] Lithium chloride was added at room temperature.

なり向上したと考えられる。

4－2－4－2　ポリアミドの耐熱性

ポリアミドの耐熱性はT_g、T_d、600℃における重量残存率について検討した。測定は2－5－2と同様に行ったが、T_gはDSCによる測定の他に熱機械分析(TMA)でも測定した。結果をTable 18に示す。DSCでよる測定では、(72b)と(72c)はT_gのピークが観察されなかった。またTMAの測定のためにフィルムを作製したところ、(72b)と(72c)のフィルムは脆すぎてTMA測定が不可能であった。(72a)のT_gはDSCで339℃、TMAで336℃であり、(72e)のT_gはDSCで370℃、TMAで377℃と非常に高いT_gを示した。またDSCとTMAでそれぞれ測定されたT_gにほとんど違いはみられなかった。TG-DTAよる測定の結果では、まずT_dは(72b)が最も高く482℃で、他のものは442-466℃であった。600℃における重量残存率は57-68%であった。溶解性の結果と併せて考えると、特に(72e)はT_gが370℃と高い耐熱性を保持していながらDMAcなどの有機溶媒にも可溶であり、また(72a)はT_gは330℃と(72e)と比較するとやや低いもののそれでもなお高い耐熱性を保っており、逆に溶解性は(72e)よりも優れていてピリジンのような極性の低い溶媒にも溶解した。これらのポリアミドは耐熱性と溶解性の優れた機能を有するポリマーである。

先にMikitaevらは(72a)、(72b)の10%重量減少温度((72a)は420℃，(72b)は460℃)を報告している[118]が、それらと

Table 18 Thermal properties of polyamides 7 2

Polymer	T_g(℃)		T_d[c] (℃)	Weight residue at 600℃ (%)[d]
	DSC[a]	DMA[b]		
7 2 a	339	336	442	68
7 2 b	—[e]	—[f]	482	59
7 2 c	—[e]	—[f]	466	64
7 2 e	370	377	455	57

[a] Measured by differential scanning calorimetry (DSC) (heating rate 10K·min^{-1} in nitrogen atmosphere).

[b] Measured by thermal mechanical analysis (TMA) (heating rate 1K·min^{-1} in nitrogen atmosphere at 0.025Hz).

[c] Temperature at 5% weight loss was determined by thermogravimetry (TG) (heating rate 10K·min^{-1} in nitrogen atmosphere).

[d] Determined by TG.

[e] Not observed.

[f] The film was too brittle to be analyzed by DMA.

比較して今回合成したポリアミドの方が高い熱安定性を示した。

4－2－5　2,5-ジフタルイミドトリプチセン(８１)(イミドモデル）の合成

ポリイミド合成に先立ち、無水フタル酸とジアミン(５２)からモデル化合物である2,5-ジフタルイミドトリプチセン(８１)を二段階法[34]により合成した。合成は２－７と同様に行った。得られた生成物のIRスペクトル(ν$_{(C=O)}$: 1778, 1720cm^{-1}; ν$_{(C-N)}$: 1372cm^{-1})及び元素分析の結果よりイミドモデル化合物と同定した。

4－2－6　2,5-トリプチセンジアミンからのポリイミド(７４)の合成

ポリイミド(７４)の合成は２－６と同様に２段階法[34]で行い、はじめにジアミン(５２)と芳香族テトラカルボン酸二無水物を開環重付加させてポリアミド酸(７３)を合成した後、加熱による脱水閉環によりポリイミドを合成した。テトラカルボン酸二無水物には２－６の(ａ’)、(ｂ’)、(ｃ’)に加えて3,3',4,4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物(ｄ’)を用いた。ポリアミド酸７３の合成結果をTable 19に示す。重合溶媒にはNMPを用いた。反応はいずれも均一系で進行し、ポリアミド酸のインヘレント粘度は0.65-0.87dl･g^{-1}であった。

ポリアミド酸の加熱閉環は加熱条件を２－８と同じ条件で行い、

Table 19 Results of preparations of polyamic acids 7 3

Polymer	Solvent[a]	Appearance[b]	η_{inh}[c] ($dl \cdot g^{-1}$)	Color
7 3 a'	NMP	S	0.87	yellow
7 3 b'	NMP	S	0.68	yellow
7 3 c'	NMP	S	0.65	yellow
7 3 d'	NMP	S	0.79	yellow

[a] NMP, 1-methyl-2-pyrrolidone.

[b] S, homogeneous system.

[c] Inherent viscosity measured in NMP ($0.50 g \cdot dl^{-1}$) at 30℃

生成物をTG-DTAで測定したところ、300℃までに重量減少がみられた。これはポリマー中に残存していたNMPが揮発しきらなかったためと考えられる。そこで電気炉中で減圧下170-180℃で２時間、その後350-370℃まで昇温しさらにこの温度で１時間反応させた。得られた生成物のIRを測定したところポリアミド酸で認められたν_{O-H}に由来する3500-2700cm^{-1}の吸収が消失し、イミドモデル化合物（８１）の$\nu_{C=O}$吸収帯と同じ領域に吸収が確認され、TG-DTAからは400℃以下に重量減少がみられなかったことから閉環は完全に進行しポリイミド（７４）が生成したものと確認した。

４－２－７　2,5-トリプチセンジアミンからのポリイミド（７４）の性質

４－２－７－１　ポリイミドの溶解性

ポリイミド（７４）の溶解性は２－５－１と同様にして調べた。結果をTable 20に示す。（７４ａ’）、（ｂ’）、（ｃ’）の溶解性は低く、濃硫酸にすらも加熱しなければ溶解しなかった。これはポリアミド同様、主鎖自体が極めて剛直なためにトリプチセン構造導入の効果が発現されなかったためと考えられる。しかし、スルホニル結合を有するポリイミド（７４ｄ’）は室温でDMAc、DMF、DMSOに濃度2%で溶解した。この溶解性は芳香族ポリイミドとしては極めて優れており、トリプチセン構造を導入した効果があったと考えられる。

Table 20 Solubility of polyimides 74[a]

Polymer	CHO	Py	m-Cre	DMAc	NMP	HMPA	DMF	DMSO	H_2SO_4
74a'	−	−	−	SW	(±)	−	(±)	−	(+)
74b'	−	−	−	−	−	−	−	−	(+)
74c'	−	−	−	(SW)	−	−	(±)	(SW)	(±)
74d'	−	−	−	+	(±)	(±)	+	+	+

[a] Measured at a concentration of 0.020g·ml^{-1}. Data in parenethese are those obtained on heating.
CHO, cyclohexanone; Py, pyridine; m-Cre, m-cresol; DMAc, dimethylacetamide;
NMP, 1-methyl-2-pyrrolidone; HMPA, hexamethylphosphoric triamide; DMF, dimethylformamide;
DMSO, dimethylsulfoxide.
+, soluble; ±, partially soluble; −, insoluble; SW, swelling.

Table 21 Thermal properties of polyimides 7 4

Polymer	T_g [a]	T_d [b]	Weight residue(%) [c]	
	(℃)	(℃)	at 600℃	at 800℃
7 4 a'	— [d]	563	83	64
7 4 b'	399	592	93	68
7 4 c'	391	570	85	67
7 4 d'	411	521	82	65

[a] Measured by thermal mechanical analysis (TMA) (heating rate 1K·min^{-1} in nitrogen atmosphere at 0.025Hz).

[b] Temperature at 5% weight loss was determined by thermogravimetry (TG) (heating rate 10K·min^{-1} in nitrogen atmosphere).

[c] Determined by TG.

[d] The film was too brittle to be analyzed by DMA.

４－２－７－２　ポリイミドの耐熱性

ポリイミド(７４)の耐熱性の検討を２－５－２と同様に行った。結果をTable 21に示す。まずDSCでT_gの測定を試みたところ、いずれも400℃まで昇温させてもT_gに由来するピークは観測されなかった。そこで得られたポリイミドフィルムで熱機械分析(TMA)を行った。ただし(７４ａ’)のフィルムは脆くてTMAによる測定は出来なかった。TMA測定の結果、(７４ｂ’)-(ｄ’)には391-411℃と非常に高いT_gがみられた。TG-DTAにより5%重量減少温度T_dと600℃及び800℃における重量残存率を測定した。T_dは520-592℃であり、600℃における重量残存率は82-93%とこの温度ではほとんど分解しておらず、800℃における重量残存率も64-68%と高い値を示した。

Mikitaevらは(７４ａ’)及び(７４ｃ’)の10%重量減少温度を508℃と520℃と報告している[118]が、この値よりも本章で得られたポリイミドの熱安定性の方が高かった。

特にジアミン(５２)と3,3'4,4'-スルホンビフェニルテトラカルボン酸二無水物から合成した(７４ｄ’)は、Tgが411℃と高い耐熱性を有してながらDMF、DMAc、NMPなどの有機溶媒にも溶解性を示す優れた可溶性耐熱性高分子といえる。

４－２－７－３　ポリイミドの結晶性

ポリイミド(７４)の結晶性をＸ線回折にて測定したところ、(７４ａ’)-(ｄ’)のいずれも明確なピークは観測されず、これら

のポリイミドは非晶質であることがわかった。これはかさ高いトリプチセン構造の立体障害による影響で分子鎖が結晶性を示すほど配向できなかったためと考えられる。

4－3　実験

4－3－1　2,5-トリプチセンジアミン(５２)の合成

2,5-トリプチセンジアミン(５２)はBartlettらの方法[116]に従い、アントラセン(７５)を出発物質として以下のように5段階の反応を経て合成した。まず、Diels-Alder反応により(７５)とp-キノンをキシレン中で反応させて(７６)を合成し、これを酢酸中で転位させてヒドロキノン(７７)を得た。次に(７７)を臭素酸カリウムで酸化してキノン(７８)とし、さらにヒドロキシルアミン塩酸塩にてジオキシム(７９)を合成した。最後にこれを塩化スズ－塩酸系で還元して2,5-トリプチセンジアミン(５２)を得た。各段階の反応生成物を以下に示す。

(７６)　収率　94%　(黄色結晶)

融点　229-230℃　(lit.[116] 207-210℃).

IR　1674cm^{-1} ($\nu_{(C=O)}$).

(７７)　収率　84%　(白色粉末)

融点　342-344℃　(TG-DTA)　(lit.[116] 338-340℃).

IR　3292cm^{-1} ($\nu_{(O-H)}$).

(７８)　収率　94%　(橙色結晶)

融点　294-295℃　(lit.[116] 292-296℃).

IR　1658cm^{-1} ($\nu_{(C=O)}$).

(７９)　収率　43%　(橙色結晶)

融点　249℃　(lit.[116] 246℃).

IR　3600-2700cm^{-1} ($\nu_{(O-H)}$)；1460cm^{-1} ($\nu_{(C-N)}$).

(５２)　収率　86%　(灰白色粉末)

融点　310℃　(TG-DTA)　(lit.[116] 307℃).

IR　3464, 3384cm^{-1} ($\nu_{(N-H)}$)；1618cm^{-1} ($\delta_{(N-H)}$).

1286cm^{-1} ($\nu_{(C-N)}$).

元素分析　$C_{20}H_{16}N_2$　MW=284.36

計算値　C 84.48%　H 5.67%　N 9.85%

実測値　C 84.72%　H 5.59%　N 9.75%

出発物質からジアミン(５２)までの収率は27%であった。

４－３－２　2,5-ジベンズアミドトリプチセン(８０)(ポリアミドモデル)の合成

窒素導入管、温度計のついた50ml四つ口フラスコにジアミン(５２)を1.49g、DMAcを7.83ml、メチルオキシランを5.92ml、塩化ベンゾイルを1.86ml加え、窒素気流中、塩氷浴中で-18℃以下に冷却して１時間、室温でさらに２時間反応させた。反応混合物を水400ml中に注ぎ、生じた沈殿をろ過して10%炭酸ナトリウム水溶液１回、水で１回洗浄して減圧乾燥した。精製はアセトンにて再結

晶した。

収率　91%,　融点　321-322℃ (TG-DTA)

ＩＲ(KBr)　1654cm^{-1}(ν$_{(amide I)}$); 1514cm^{-1}(ν$_{(amide II)}$).

元素分析　$C_{34}H_{24}N_2O_2$　MW=492.6

計算値　C 82.91% H 4.91% N 5.69%

分析値　C 82.70% H 4.72% N 5.42%

4－3－3　直接重縮合法による2,5-トリプチセンジアミンからのポリアミド(７２)の合成

一例として(７２ｄ)の合成例を示す。玉入りコンデンサ、塩化カルシウム管付きの窒素導入管、温度計のついた10ml四つ口反応管に塩化カルシウム0.100g、塩化リチウム0.033g、NMP1.0mlを入れ、窒素気流中加熱溶解(100℃)させた。室温まで冷却した後、ピリジン0.33ml、亜リン酸トリフェニル0.53mlを加え撹拌した後、ジアミン(５２)を0.284gと4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸0.306gを加え、さらにNMPを0.66ml加えて115℃で５時間反応させた。反応終了後50%メタノール水溶液中に注ぎ、生じた沈殿をろ過してメタノールで還流後、６０℃にて減圧乾燥した。

収率　101%,

η_{inh}=0.20dl·g^{-1} (0.50g·dl^{-1} at 30℃ in conc. H_2SO_4).

他のポリアミドもこれに従い合成した。

4－3－4　低温溶液重縮合法による2,5-トリプチセンジアミンからのポリアミド(７２)の合成

一例として(７２ｄ)の合成例を示す。塩化カルシウム管付きの窒素導入管、温度計のついた10ml四つ口反応管に塩化リチウムを0.129g、ジアミン(５２)を0.284g、NMPを1.8ml入れ、窒素気流中溶解させた。塩氷浴(-18℃)で冷却した後、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸ジクロリド0.343g、メチルオキシラン0.70mlを加え１時間撹拌した後、-10～-15℃で１時間、さらに室温で３時間反応させた。反応終了後50%メタノール水溶液中に注ぎ、生じた沈殿をろ過し、熱メタノールで洗浄後、70℃にて減圧乾燥した。

収率　97%

η_{inh}=0.84dl·g^{-1} (0.50g·dl^{-1} at 30℃ in conc. H_2SO_4).

ＩＲ(KBr)　1656cm^{-1}($\nu_{(amide\,I)}$); 1494cm^{-1}($\nu_{(amide\,II)}$).

元素分析　$(C_{34}H_{22}N_2O_4S)_n$　MW=$(554.6)_n$

計算値　C 73.63% H 4.00% N 5.05%

分析値　C 71.62% H 3.98% N 4.86%

他のポリアミドもこれに従い合成した。

4－3－5　2,5-ジフタルイミドトリプチセン（イミドモデル）(８１)の合成

窒素導入管、温度計のついた10ml四つ口反応管にジアミン(５２)を0.568g、NMPを3.0ml加え、塩氷浴中で-15℃まで冷却して、窒素

気流中で撹拌して溶解させた後、無水フタル酸0.604gを加えた。添加終了後-15℃で１時間、室温に戻しもう４時間反応させた。反応溶液をガラス板上にキャスティングしホットプレート上で大部分の溶媒を除去(60℃で150分、さらに70℃で１時間)した後、60℃で減圧乾燥した。これを回収し電気炉中で窒素気流下150℃で２時間加熱、その後300℃まで昇温し脱水閉環した。シクロヘキサノンより再結晶した。

収率　40%　(粗収率　86%),　融点　460℃ (TG-DTA)

ＩＲ(KBr)　1778, 1720cm^{-1}($\nu_{(C=O)}$); 1372cm^{-1}($\nu_{(C-N)}$).

元素分析　$C_{36}H_{20}N_2O_4$　MW=544.6

計算値　C 79.40% H 3.70% N 5.14%

分析値　C 79.18% H 3.56% N 4.94%

４－３－６　2,5-トリブチセンジアミンからのポリイミド(７４)の合成

一例として(７４ａ’)の合成例を示す。塩化カルシウム管付きの窒素導入管、温度計のついた10ml四つ口反応管中にジアミン(５２)を0.284g、NMPを1.0ml入れ、窒素気流中で溶解した。塩氷浴(-15℃)で冷却した後、ピロメリット酸二無水物0.218g、NMPをさらに1.0ml加え４時間反応させた。反応終了後室温に戻し、一昼夜放置した。反応溶液0.50mlをホールピペットで20mlメスフラスコにとり全体を20mlとしてインヘレント粘度を測定した。残りの反応溶液をガラス板上でキャスティングし、ホットプレート上

(70℃)で大部分の溶媒を除去した後減圧乾燥しポリアミド酸(７３ａ’)を得た。

これを電気炉中減圧下180℃で２時間、続いて350℃まで昇温しこの温度で１時間加熱し、すぐに炉から出して放冷することよりポリイミド(７４ａ’)を得た。

ポリアミド酸(７３ａ’)

η_{inh}=0.34dl·g^{-1} (0.50g·dl^{-1} at 30℃ in NMP).

ＩＲ(KBr)　3500-2700cm^{-1}($\nu_{(O-H)}$); 1660cm^{-1}($\nu_{(C=O)}$)

ポリイミド(７４ａ’)

ＩＲ(KBr)　1778, 1726cm^{-1}($\nu_{(C=O)}$); 1352cm^{-1}($\nu_{(C-N)}$).

元素分析　$(C_{30}H_{14}N_2O_4)_n$　MW=$(466.4)_n$

計算値　C 77.25% H 3.03% N 6.01%

分析値　C 74.22% H 3.33% N 5.45%

他のポリイミドもこれに従い合成した。

４－３－７　測定機器

高温時の融点及び５％重量減少温度(T_d)の測定には熱重量分析－示差熱分析 TG-DTA 2000((株)マックサイエンス)を用いた。ガラス転移点(T_g)の測定には示差走査熱量計(DSC) 8055D1((株)理学電機)を用いた。これらの測定条件はいずれも窒素雰囲気下、昇温速度10K/minにて行い、JIS規格[140,141]及び文献[142]に従って行った。赤外吸収スペクトル(IR)は270-30 ((株)日立製作所)でKBr

錠剤法にて行った。X線回折は、ゴニオ型X線回折計((株)理学電機)を使用し、ターゲットCu、電圧25kV、電流10mAにて測定した。熱機械分析(TMA)は熱機械分析 TMA 4000 ((株)マックサイエンス)を用いた。測定は幅5mm、長さ20mm、厚さ0.02mmのフィルム状サンプルを用い、窒素気流中、昇温速度1K·min^{-1}、周波数0.025Hzにて行った。

5章　2,7-トリプチセンジアミン(9,10-ジヒドロ-9,10-o-ベンゼノアントラセン-1,5-ジアミン)からのポリアミドの合成と性質

5－1　緒言

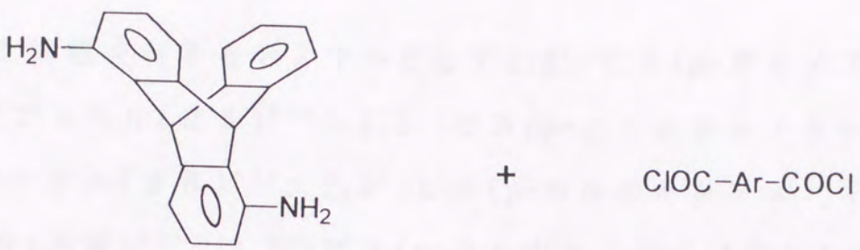
耐熱性有機高分子材料の高い耐熱性を維持しながら各種有機溶媒に対する溶解性を改善する研究の一環として、本研究の4章では2,5-トリプチセンジアミン(５２)から合成した芳香族ポリアミド(７２)が、高い耐熱性を保ちながらNMPなどの極性溶媒に対する溶解性を示したことを述べた。同時に2,5-トリプチセンジイル構造のポリアミド構造への導入により主鎖は剛直であるものの側鎖に三次元的にかさ高い置換基を有する構造となったため、立体障害により分子鎖の凝集を妨げ、溶解性の向上を引き起こしたことを示唆した。しかしながら高い耐熱性の保持と溶解性の向上は認められたものの、その改善に際だった効果は発現されなかった。これは主鎖が極めて剛直でかつ直線的な構造であるからと考えられる。

また２，３章ではポリアミドの主鎖自体を剛直でかつ折れ曲がり構造にすると、高い耐熱性をそれほど低下させることなく溶解性を大きく改善できることを述べた。これはAkutsuらも既に報告している[79,86,87,89~91,102,109,146]。そこで本５章ではこれらを踏まえた上で、高い耐熱性を保持しながら溶解性のみを改善するために、芳香族ポリアミド主鎖に導入する構造として2,7-トリ

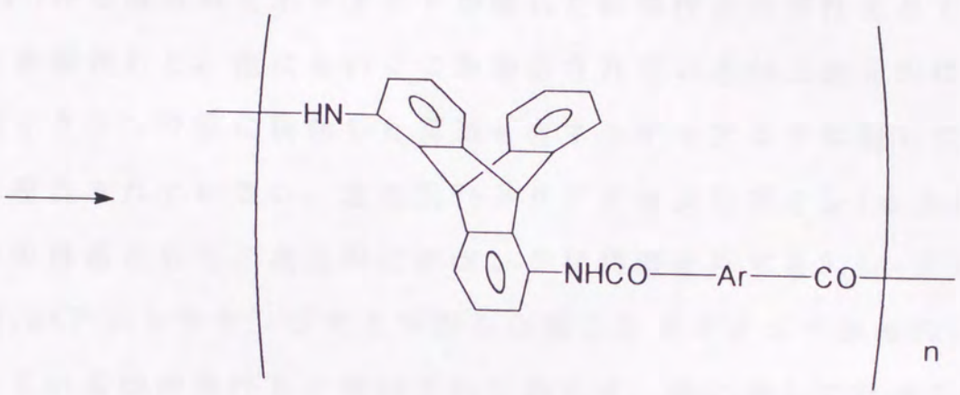
プチセンジイル構造(9,10-ジヒドロ-9,10-o-ベンゼノアントラセン-1,5-ジイル構造)に着目し、この構造を有する2,7-トリプチセンジアミン(５３)をポリアミド合成のモノマーとして考案した。前述の2,5-トリプチセンジアミン(５２)はp-フェニレンジアミン構造を有しているが、2,7-トリプチセンジアミン(５３)[160]はトリプチセン構造の３つのベンゼン環のうちの２つにそれぞれ逆向きで別々にアミノ基を１つずつ有する構造で、このジアミン(５３)からポリアミド８２を合成するとその主鎖自体が三次元的にかさ高くしかもクランク状の屈曲構造となり、溶解性の向上が期待できる。

一般に1,5-ナフチレン構造のような剛直でかつクランク状構造を導入すると分子鎖の運動がクランクシャフト的な運動しか許されないために、分子鎖は極めて剛直となりp-フェニレン構造を導入するよりもポリマーのガラス転移点が高くなることがある[17, 161, 162]。ただし本研究で着目した2,7-トリプチセンジイル構造はナフチレン構造と異なり、分子鎖の形状がクランク状を有してはいるものの三次元的にかさ高くなるために、1,5-ナフチレン構造のような共役平面構造とは異なり厳しく分子鎖の運動を制限することはなく、しかも三次元的なかさ高さは立体障害により分子鎖の凝集を妨げ、ポリアミドの溶解性を改善しうる構造と考える。

主鎖をクランク状の屈曲構造にして溶解性を改善したポリアミドとしては、2,2'-ビフェニルジイル構造を導入したポリアミドが耐熱性はやや低下したものの溶解性は大きく改善されたことをが報告されている[77, 92]。Liouらはかさ高くしかもクランク状に屈

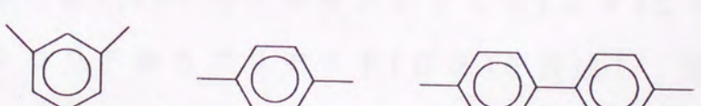


53

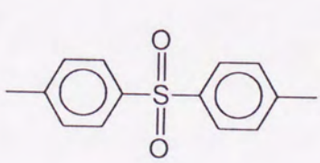


82

Ar :



a , b , c ,



e

曲した構造を有するモノマーとして2,2'-ビス(p-アミノフェノキシ)ビフェニル(２５)[84]、2,2'-ビス(p-アミノフェノキシ)-1,1'-ビナフチル(２６)[84]、2,2'-ビス(p-カルボキシフェノキシ)ビフェニル(３６)[95]、2,2'-ビス(p-カルボキシフェノキシ)-1,1'-ビナフチル(３７)[95]を合成し、これらジアミンやジカルボン酸から得られたポリアミドの諸性質について検討したところ、特に(２６)、(３７)から得られたポリアミドが優れた耐熱性と溶解性を有することを報告した。他にもいくつか報告されているが三次元的にかさ高くクランク状に屈曲した構造を有するポリアミドに関しては未だ報告されていない。また2,7-トリプチセンジアミン(５３)と類似の構造として二次元的にクランク状構造を有する9,10-ジヒドロ-1,5-アントラセンジアミンから合成したポリイミドが報告[163]されているが耐熱性しか検討されておらず、他に関しては報告されていない。

そこで５章では2,7-トリプチセンジアミン(５３)と芳香族ジカルボン酸ジクロリドからポリアミド(８２)を合成し、溶解性、耐熱性について検討するとともに、この諸性質を主鎖が剛直で直線的な構造を有する2,5-トリプチセンジアミンからのポリアミド(７２)と比較検討した。

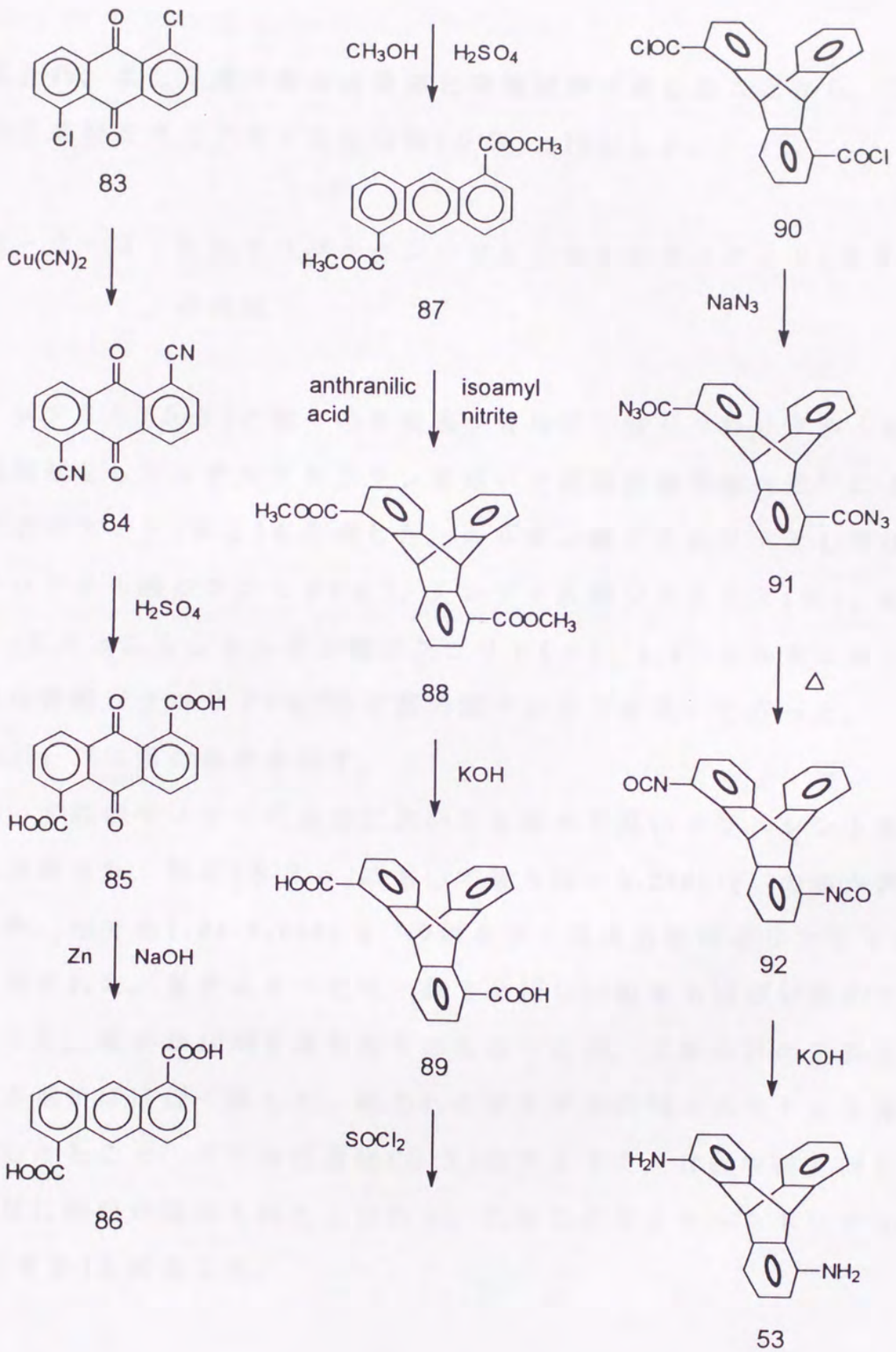
５－２　結果と考察

５－２－１　2,7-トリプチセンジアミン５３の合成

2,7-トリプチセンジアミン(５３)はKuritaniらの方法[160]を基に1,5-ジクロロアントラキノン(８３)を出発物質として以下のように合成した。まず、シアノ化してジニトリル(８４)とし、加水分解により1,5-アントラキノンジカルボン酸(８５)とした。これを還元して1,5-アントラセンジカルボン酸(８６)にし、さらにメチルエステル(８７)にした。(８７)にアントラニル酸を用いてベンザイン付加[164]を行い、次いで加水分解して2,7-トリプチセンジカルボン酸(８９)とした。これを酸クロリド(９０)にした後、酸アジド(９１)にし、イソシアナート(９２)を加水分解して2,7-トリプチセンジアミン(５３)を合成した。出発物質からの収率は7%であった。得られた生成物の融点(291.1-295.5℃)は文献値[160](279-283℃)と異なっていたが、IRスペクトルではν_{N-H}の吸収が3444, 3368cm^{-1}に、δ_{N-H}の吸収が1621cm^{-1}にそれぞれ認められ、元素分析を行った結果計算値と実測値が一致したことからこの生成物をジアミン(５３)と同定した。

５－２－２　2,7-ジベンズアミドトリプチセン(９３)(アミドモデル)の合成

ポリアミド合成を行う前に、ジアミン(５３)と塩化ベンゾイルからアミドモデル化合物(2,7-ジベンズアミドトリプチセン)(９３)を合成した。反応は脱塩酸剤としてメチルオキシランを用いた低温溶液法[8]にて行った。収率は95%と定量的であり、得られた生成物のIRスペクトルは1643, 1518cm^{-1}にアミドⅠ, Ⅱの吸収が確


O
Cl
Cl
O
83
Cu(CN)2
O
CN
CN
O
84
H2SO4
O
COOH
HOOC
O
85
Zn
NaOH
COOH
HOOC
86
CH3OH
H2SO4
COOCH3
H3COOC
87
anthranilic acid
isoamyl nitrite
H3COOC
COOCH3
88
KOH
HOOC
COOH
89
SOCl2
ClOC
COCl
90
NaN3
N3OC
CON3
91
△
OCN
NCO
92
KOH
H2N
NH2
53

認され、また元素分析の計算値と実測値が一致したことから、この生成物をアミドモデル化合物(９３)と同定した。

５－２－３　2,7-トリプチセンジアミンからのポリアミド(８２)の合成

ジアミン(５３)と種々の芳香族ジカルボン酸ジクロリドから脱塩酸剤としてメチルオキシランを用いた低温溶液重縮合法[8]によりポリアミド(８２)を合成した。カルボン酸ジクロリドとしてはイソフタル酸ジクロリド(ａ)，テレフタル酸ジクロリド(ｂ)，4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジクロリド(ｃ)，4,4'-スルホニル二安息香酸ジクロリド(ｅ)の４種の酸クロリドを用いて行った。Table 16に重合結果を示す。

いずれのモノマーの場合においても極めて高いインヘレント粘度が得られ、特に(８２ｃ)において最も高い3.24dl･g^{-1}の値が得られ、他でも1.94-1.04dl･g^{-1}の値を示し高重合度のポリアミドが合成された。重合はすべて均一系で進行し、収率もほぼ定量的であった。収率が100%を越えたものもあったが、元素分析の計算値と実測値はほぼ一致した。得られたポリマーのIRスペクトルを測定したところ、モデル化合物(９３)のアミドⅠ，Ⅱ吸収帯と同じ領域に吸収が認められたことから、これらのポリマーをポリアミド(８２)と同定した。

Table 22 Results of preparation of polyamides 8 2

Polymer	Method[a]	Yield (%)	η_{inh}[b] ($dl \cdot g^{-1}$)	Appearance[c]	Color
8 2 a	LS1	98.5	1.94	S	white
8 2 b	LS1	100.0	1.61	S	pale yellow
8 2 c	LS1	101.3	3.24	S	pale yellow
8 2 e	LS1	99.6	1.04	S	white

[a] LS1, Low temperature solution condensation method used methyloxirane as acid acceptor.

[b] Inherent viscosity measured in conc. H_2SO_4 (0.50 $g \cdot dl^{-1}$) at 30℃.

[c] S : Homogeneous system.

5－2－4　2,7-トリプチセンジアミンからのポリアミド(８２)の性質

5－2－4－1　ポリアミドの溶解性

ポリアミドの溶解性は２－２－４－１と同様の方法で検討した。結果をTable 23に示す。(８２ａ)の溶解性は非常に優れており濃硫酸、DMSO、DMF、NMP、DMAc、ピリジンに、さらに加熱時はHMPA、m-クレゾール、シクロヘキサノンにも溶解した。(８２ｅ)は濃硫酸、DMSO、DMF、NMP、DMAc、ピリジンに、加熱時はHMPAにも溶解した。しかし、(８２ｂ)の溶解性はこれらよりも低く、濃硫酸、DMAcに、加熱時でもHMPA、NMPに溶解した。(８２ｃ)の溶解性はさらに低く、加熱するとNMPにも溶解したが、室温では濃硫酸にしか完全に溶解しなかった。(８２ｃ)の低い溶解性の要因はジカルボン酸単位であるビフェニル構造の高い剛直性、対称性の他に、極めて高い重合度の影響も考えられる。

(８２)の溶解性を(７２)と比較すると、(ｃ)において(８２ｃ)の方が(７２ｃ)よりも低い溶解性を示したが、(８２ａ)，(ｂ)，(ｅ)では(７２)よりも高い溶解性を示し、全体としては(８２)の方が優れた溶解性を示した。

5－2－4－2　ポリアミドの耐熱性

ポリアミドの耐熱性はT_g、T_d、600℃における重量残存率につい

Table 23 Solubility of polyamides[a]

Polymer	CHO	Py	m-Cre	DMAc	NMP	HMPA	DMF	HCOOH	DMSO	H_2SO_4
72a	−	(+)	−	+	+	±	+	−	+	+
72b	−	−	−	−	+[b]	−	−	−	−	+
72c	(±)	±	(±)	(±)	+[b]	(±)	±	−	±	+
72e	SW	±	SW	+	+	(+)	±	−	+	+
82a	(+)	+	(+)	+	+	(+)	+	−	+	+
82b	(±)	(±)	(±)	+	(+)	(+)	−	−	−	+
82c	(±)	(±)	−	−	(+)	(±)	−	−	−	+
82e	(±)	+	(±)	+	+	(+)	+	−	+	+

[a] Measured at a concentration of 0.020g·ml^{-1}. Data in parenethese are those obtained on heating.
CHO, cyclohexanone; Py, pyridine; m-Cre, m-cresol; DMAc, dimethylacetamide;
NMP, 1-methyl-2-pyrrolidone; HMPA, hexamethylphosphoric triamide; DMF, dimethylformamide;
DMSO, dimethylsulfoxide.
+, soluble; ±, partially soluble; −, insoluble; SW, swelling.

[b] Lithium chloride was added at room temperature.

て検討を行った。測定は２－２－４－２と同様に行ったが、T_gはDSCによる測定の他に熱機械分析(TMA)においても測定した。結果をTable 24に示す。（８２ｂ）ではT_gがDSCでは観察されなかった。またTMAの測定のためにフィルムを作製したところ、（８２ｂ）のフィルムは脆すぎてTMA測定が不可能であった。他のポリアミドではT_gが観測され（８２ｅ）のT_gが最も高い値を示し、DSCでは370℃、TMAでは366℃であった。（８２ｃ）のT_gはDSCで368℃、TMAで352℃とやはり非常に高いT_gを示した。

これらの値を2,5-トリプチセンジアミンからのポリアミド（７２）のT_gと比較した。（７２ｂ），（７２ｃ）ではT_gが観測されなかったため比較できないが、（ａ），（ｅ）ともに（７２）と（８２）ではほぼ同じT_gであった。

前述の溶解性では2,7-トリプチセンジアミンからのポリアミド（８２）の方が優れており、その理由として主鎖の剛直性、対称性の低下を挙げた。しかし、剛直性、対称性が低下すればT_gも低下するはずである。2,5-トリプチセンジイル構造を有するポリアミド（７２）はトリプチセン構造の一つのベンゼン環にアミド結合がp-位で二つ導入されており、他方2,7-トリプチセン構造を有するポリアミド（８２）はアミド結合が二つのベンゼン環に一つずつ互いに逆向きに導入されているため、トリプチセン構造全体における極性は一つのベンゼン環にアミド結合が集中している（７２）の方が大きい。しかし（７２）は同時にアミド結合における分子鎖間での水素結合やアミド結合部と極性溶媒分子間での双極子－双極子相互作用は立体障害により阻害されやすい。ところが（８２）で

Table 24 Thermal properties of polyamides

Polymer	T_g(℃)		T_d[c] (℃)	Weight residue(%) at 600℃[d]
	DSC[a]	DMA[b]		
7 2 a	339	336	442	68
7 2 b	—[e]	—[f]	482	59
7 2 c	—[e]	—[f]	466	64
7 2 e	370	377	455	57
8 2 a	337	309	446	58
8 2 b	—[e]	—[f]	486	59
8 2 c	368	352	467	50
8 2 e	370	366	456	68

[a] Measured by differential scanning calorimetry (DSC) (heating rate $10K \cdot min^{-1}$ in nitrogen atmosphere).

[b] Measured by thermal mechanical analysis (TMA) (heating rate $1K \cdot min^{-1}$ in nitrogen atmosphere at 0.025Hz).

[c] Temparature at 5% weight loss was determined by thermogravimetry (TG) (heating rate $10K \cdot min^{-1}$ in nitrogen atmosphere).

[d] Determined by TG.

[e] Not observed.

[f] The film was too brittle to be analyzed by DMA.

はアミド結合がトリプチセン構造を介して離れた位置にありこれらの立体障害を受けにくく、分子間水素結合や溶媒分子との双極子－双極子相互作用はしやすいと考えられる。つまりポリアミド(７２)は分子鎖が剛直であり極性も大きい反面分子間相互作用や分子鎖と溶媒分子間での相互作用における立体障害の影響も大きく、(８２)は分子鎖がフレキシブルで極性もそれほど大きくない代わりにそれらの立体障害の影響は小さいと推定される。以上のようなことからポリアミド(７２)よりも(８２)のほうがTgはほぼ同じで溶解性のみ改善されたと考えられる。

T_dは(８２ｂ)が最も高く486℃を示し、他は446～467℃であった。これらの値を(７２)と比較すると、(ａ), (ｂ), (ｃ), (ｄ)のいずれにおいても(７２)と(８２)はほとんど同じであった。これは2章で述べたように芳香族ポリアミドの熱分解では、その初期においてアミド結合部及びアミド結合と芳香環の間で切断が生じやすいことが知られており[17, 134]、構造による影響がみられなかったと考えられる。

５－３　実験

５－３－１　2,7-トリプチセンジアミン(５３)の合成

2,7-トリプチセンジアミン(５３)はKuritaniらの方法[160]を基に1,5-ジクロロアントラキノン(８３)を出発物質として以下のように合成した。まず、シアン化銅とシアン化ベンジルを用いてジ

ニトリル(８４)とし、これを濃硫酸で加水分解して1,5-アントラキノンジカルボン酸(８５)とした。８５を亜鉛で還元して1,5-アントラセンジカルボン酸(８６)にし、さらにFisher法にてメチルエステル(８７)にした。(８７)にアントラニル酸を用いてベンザイン付加[164]によりトリプチセン構造とし、次いでエステル部を加水分解して2,7-トリプチセンジカルボン酸(８９)とした。これを塩化チオニルにより酸クロリド(９０)にした後、ナトリウムアジドで酸アジド(９１)にした。(９１)をCurtius反応によりイソシアナート(９２)とし、アルカリ加水分解により2,7-トリプチセンジアミン(５３)を合成した。出発物質からの収率は7%であった。精製は窒素気流中、活性炭を添加して再結晶を行った。得られた生成物の融点(291.1-295.5℃)は文献値[160](279-283℃)と異なっていたが、IRスペクトルではν_{N-H}の吸収が3444, 3368cm^{-1}に、δ_{N-H}の吸収が1621cm^{-1}にそれぞれ認められ、元素分析を行った結果では計算値と実測値が一致したことからこの生成物をジアミン(５３)と同定した。

各段階の反応生成物を以下に示す。

(８４) 収率　79%　(薄茶色結晶)

融点　425℃(TG-DTA)　(lit.[160] ＞360℃).

IR　2228cm^{-1} ($\nu_{(CN)}$).

(８５) 収率　100%　(灰色結晶)

融点　356℃(TG-DTA)　(lit.[160] ＞360℃).

IR　3600-2500cm^{-1} ($\nu_{(O-H)}$); 1690cm^{-1} ($\nu_{(C=O)}$).

（８６）　収率　89%　（黄色結晶）

融点　394℃(TG-DTA)　(lit.[160]　＞360℃).

IR　3200-2400cm^{-1} ($\nu_{(O-H)}$); 1679cm^{-1} ($\nu_{(C=O)}$).

（８７）　収率　52%　（黄色針状結晶）

融点　207.0-207.3℃　(lit.[160]　200-201℃).

IR　1698cm^{-1} ($\nu_{(C=O)}$); 1260cm^{-1}($\nu_{(C-O)}$).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, δ/ppm)

9.65(s, 2H, $C^{9,10}$-H); 8.31-8.28(m, 4H, $C^{2,4,6,8}$-H); 7.54(q, 2H, $C^{3,7}$-H); 4.06(s, 6H, $COOCH_3$).

元素分析　$C_{18}H_{14}O_4$　MW=294.3

計算値　C 73.46%　H 4.79%

実測値　C 73.27%　H 4.68%

（８８）　収率　56%　（白色結晶）

融点　217.1-217.6℃　(lit.[160]　209℃).

IR　1715cm^{-1} ($\nu_{(C=O)}$); 1273cm^{-1} ($\nu_{(C-O)}$).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, δ/ppm)

7.63-7.60(m, 4H, $C^{2,4,6,8}$-H); 7.48-7.46(q, 2H, $C^{3,7}$-H); 7.06-7.01(m, 4H, C^{11-14}-H); 6.90(s, 2H, $C^{9,10}$-H); 3.98(s, 6H, $COOCH_3$).

（８９）　収率　86%　（白色結晶）

融点　360℃　(lit.[160]　332-335℃).

IR　3200-2600cm^{-1} ($\nu_{(O-H)}$); 1680cm^{-1} ($\nu_{(C=O)}$).

元素分析　$C_{22}H_{14}O_4$　MW=342.4

計算値　C 77.18%　H 4.12%

実測値　C 76.68%　H 4.09%

（９０）　収率　57%　（黄白色結晶）

融点　291.3-294.7℃　(lit.[160] 209℃).

IR　1748cm^{-1} ($\nu_{(C=O)}$).

（９１）　収率　95%　（白色結晶）

IR　2144cm^{-1} ($\nu_{(N=N=N)}$); 1689cm^{-1} ($\nu_{(C=O)}$).

（９２）　収率　121%　（白色結晶）

IR　2268cm^{-1} ($\nu_{(N=C=O)}$); 1186cm^{-1} ($\nu_{(C-N)}$).

（５３）　収率　24%　（白色結晶）

融点　291.1-295.0(decomp.)℃　(lit.[160] 279-283(decomp.)℃).

IR　3444, 3368cm^{-1} ($\nu_{(N-H)}$) ; 1618cm^{-1} ($\delta_{(N-H)}$).
1299cm^{-1} ($\nu_{(C-N)}$).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, δ/ppm)

7.36-7.34(q, 2H, $C^{11,14}$-H or $C^{12,13}$-H);

6.98-6.96(q, 2H, $C^{11,14}$-H or $C^{12,13}$-H);

6.88-6.86(d, 2H, $C^{4,8}$-H); 6.79-6.76(t, 2H, $C^{3,7}$-H); 6.39-6.37(d, 2H, $C^{2,6}$-H); 5.38(s, 2H, $C^{9,10}$-H); 3.75(broad, 4H, $N\underline{H_2}$).

元素分析　$C_{20}H_{16}N_2$　MW=284.4

計算値　C 84.48%　H 5.67%　N 9.85%

実測値　C 84.47%　H 5.53%　N 9.83%

出発物質からジアミン(５３)までの収率は7%であった。

５－３－２　2,7-ジベンズアミドトリプチセン(９３)(ポリアミドモデル)の合成

窒素導入管、温度計のついた50ml四つ口フラスコにNMP0.60mlを入れ、これにジアミン(５３)を0.113g溶解させた後、メチルオキシラン0.45ml、塩化ベンゾイル0.14mlを加え、窒素気流中、塩氷浴で-18℃以下に冷却して１時間、室温においてさらに２時間反応させた。反応溶液を水100ml中に注ぎ、沈殿物をろ過して10%炭酸ナトリウム水溶液で１回、水で１回洗浄して減圧乾燥した。精製はシクロヘキサノンにて再結晶した。

収率　95%,　融点　351℃ (TG-DTA)

IR(KBr)　1643cm^{-1}($\nu_{(amide I)}$); 1518cm^{-1}($\nu_{(amide II)}$).

元素分析　$C_{34}H_{24}N_2O_2$　MW=492.6

計算値　C 82.91% H 4.91% N 5.69%

分析値　C 82.91% H 4.81% N 5.63%

５－３－３　低温溶液重縮合法による2,7-トリプチセンジアミンからのポリアミド(８２)の合成

一例として(８２ｅ)の合成例を示す。塩化カルシウム管付きの窒素導入管、温度計のついた10ml四つ口反応管に、塩化リチウム

0.129g、ジアミン(５３) 0.284g、NMP1.8mlを入れ、窒素気流中溶解させた。塩氷浴(-18℃)で冷却した後、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸ジクロリド0.343g、メチルオキシラン0.70mlを加え１時間撹拌した後、-15～-10℃で１時間、さらに室温で３時間反応させた。反応終了後50%メタノール水溶液中に注ぎ、生じた沈殿をろ過後熱メタノールで洗浄し、60℃にて減圧乾燥した。

収率　100%

η_{inh}=1.04dl·g^{-1} (0.50g·dl^{-1} at 30℃ in conc. H_2SO_4).

ＩＲ(KBr)　1656cm^{-1}($\nu_{(amide\,I)}$); 1494cm^{-1}($\nu_{(amide\,II)}$).

元素分析　$(C_{34}H_{22}N_2O_4S)_n$　MW=$(554.6)_n$

計算値　C 73.63% H 4.00% N 5.05%

分析値　C 72.28% H 3.77% N 4.92%

他のポリアミドもこれに従い合成した。

５－３－４　測定機器

高温時の融点及び５%重量減少温度(T_d)の測定には熱重量分析－示差熱分析 TG-DTA 2000((株)マックサイエンス)を用いた。ガラス転移点(T_g)の測定には示差走査熱量計(DSC) 8055D1((株)理学電機)を用いた。これらの測定条件はいずれも窒素雰囲気下、昇温速度10K/minにて行い、JIS規格[140,141]及び文献[142]に従って行った。赤外吸収スペクトル(IR)は270-30 ((株)日立製作所)でKBr錠剤法にて行った。^{1}H-NMRはJNM-GSX500 ((株)日本電子)を測定器として用い、500MHzにて、TMSを標準物質として、$CDCl_3$を溶媒と

して用い測定した。熱機械分析(TMA)は熱機械分析 TMA 4000 ((株)マックサイエンス)を用いた。測定は幅5mm、長さ20mm、厚さ0.02mmのフィルム状サンプルを用い、窒素気流中、昇温速度1K・min^{-1}、周波数0.025Hzにて行った。

6章　総括

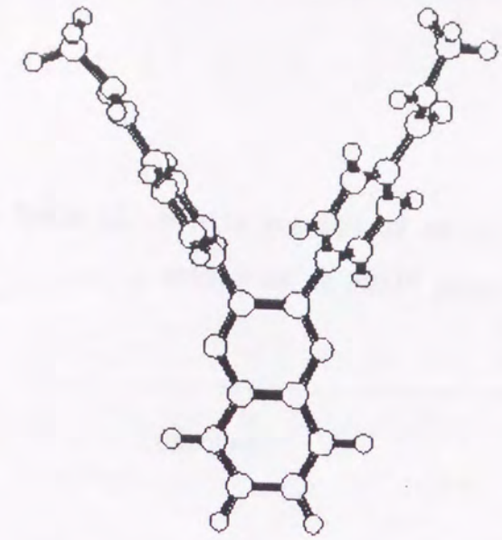
芳香族ポリアミド、ポリイミドの高い耐熱性を保持しつつ有機溶媒に対する溶解性のみを改善して加工性を高める手段として、主鎖の剛直性を保ちながら構造の対称性、直線性を低下させる方法は有効な手段として知られている[16,67]。しかしそれはm-フェニレン構造程度の屈曲性を導入するにとどめられ、それ以上屈曲性を大きくすると耐熱性の低下が懸念され従来あまり研究されていなかった。実際にDine-Hartらはo-フェニレンジアミンやフタル酸から合成した芳香族ポリアミドは低い耐熱性を示したことを報告した[115]。ところが、Akutsuらは2,4,5-トリフェニルイミダゾール構造のような複素環を有しておりしかも極度に屈曲してかつ剛直な構造を導入した芳香族ポリアミド、ポリイミドが高い耐熱性を保持しながら溶解性のみを改善したことを報告した[79,86~91,102,109]。

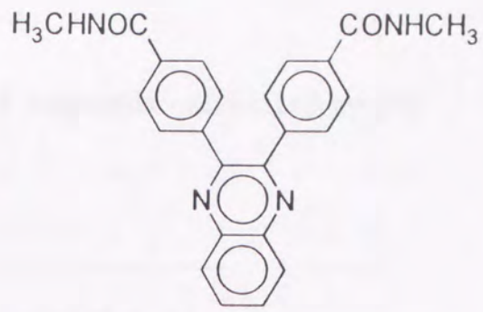
本研究ではこれに着目し、複素環でなくても剛直でかつ屈曲している構造ならばポリアミド、ポリイミドの高い耐熱性を保持しつつ溶解性を改善できると考え、２章、３章ではo-テルフェニル構造を導入したポリアミド、ポリイミドを合成し、その耐熱性、溶解性について検討した。その結果、耐熱性を大きく損なうことなく溶解性を大幅に改善できた。特にm-フェニレンジアミンとo-テルフェニル構造を有するジアミンとの混合ジアミンによる共重縮合では、ジアミン中にo-テルフェニル構造を25mol%導入しただけで耐熱性を低下させずに溶解性を改善でき、剛直でかつ屈曲し

ている構造の導入の効果は極めて高いことがわかった。

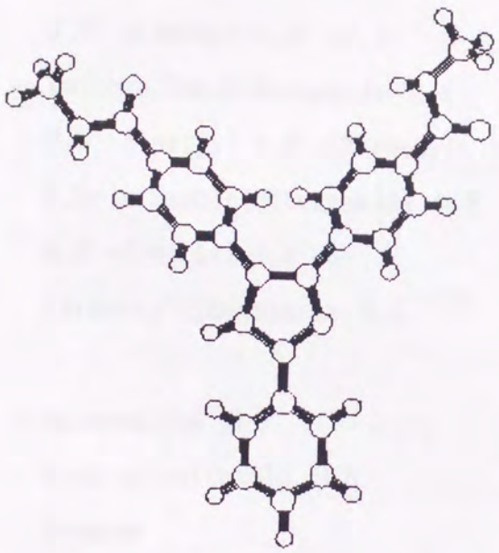
またこの諸性質を同様に屈曲した構造でキノキサリン環[79,86,87,102]やイミダゾール環[91,109]などの複素環を有するポリアミド、ポリイミドの諸性質と比較したところ、そのガラス転移点、溶解性はおよそイミダゾール環、キノキサリン環、o-テルフェニル構造の順になった。そこでこれらのモデル化合物としてN,N'-ジメチルベンズアミド誘導体に関して、PM3法[165]を用いて分子軌道計算(MOPAC ver. 5.0)[166]を行った。計算により導き出されたN,N'-ジメチル-4,4'-(2,3-キノキサリン)ジベンズアミド(９４)、N,N'-ジメチル-4,4'-(2-フェニル-4,5-イミダゾール)ジベンズアミド(９５)、N,N'-ジメチル-4,4"-o-テルフェニルジベンズアミド(９６)の最安定化構造をFig. 5にそれぞれ示す。(９４)-(９６)のすべてにおいて三つの環構造は同一平面上になく、キノキサリン誘導体である(９４)は左右のベンズアミド構造が中央のキノキサリン環の面に対しそれぞれ76.0° と58.0° ずれて互いに逆向きになるように位置している。これは電子反発による立体障害のためである。同様に(９５)では中央のイミダゾール環に対して39.0° と45.0° 、(９６)では中央のベンゼン環に対し64.7° と56.1° それぞれずれており、いずれの構造も実際は三次元的にかさ高い構造であることがわかった。

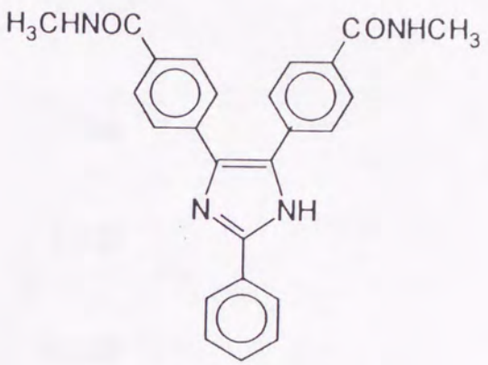
次にMOPAC計算から得られた双極子モーメントの値をTable 25に示す。この結果ではイミダゾール構造を有する(９５)が7.695と最も大きく、キノキサリン構造を有する(９４)は5.676、o-テルフェニル構造を有する(９６)は5.720と(９４)と(９６)ではほとんど変



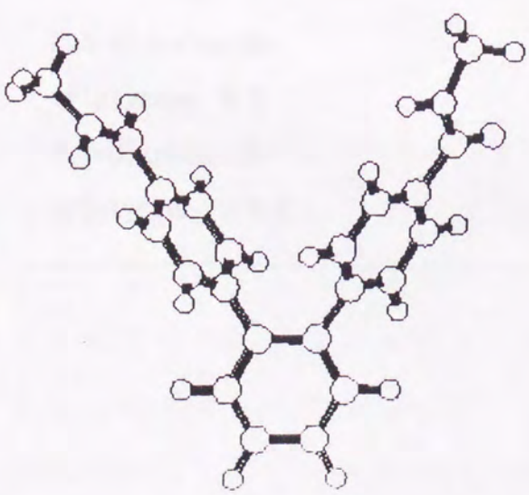


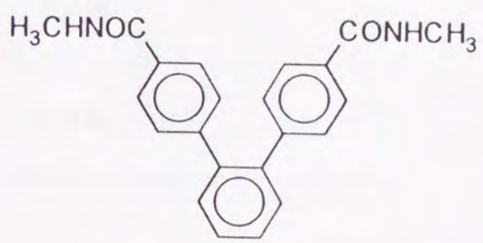
94





95





96

Fig. 5 The most stabilized structures of amide model compounds calculated by PM3 method using MOPAC program.

Table 25 Dipole moments of amide model compounds calculated by PM3 method using MOPAC program.

Compound	Calculated dipole moment (debye)
N,N'-dimethyl-4,4'-(2,3-quinoxaline)dibenzamide 9 4	5.676
N,N'-dimethyl-4,4'-(2-phenyl-4,5-imidazole)dibenzamide 9 5	7.695
N,N'-dimethyl-4,4"-o-terphenyldibenzamide 9 6	5.720
quinoxaline 9 7	0.423
2-phenylimidazole 9 8	3.464
benzene	0
2,5-diacetamido-triptycene 9 9	5.048
2,7-diacetamido-triptycene 1 0 0	2.774

わらない値が得られた。これはキノキサリン環が複素原子を有するものの極めて対称性の高い構造であるためと考えられる。そこで中央の環構造であるキノキサリン(９７), 2-フェニルイミダゾール(９８)とベンゼンの双極子モーメントについても計算を行った。結果を同様にTable 25に示す。(９８)が最も大きく3.464の値であり、(９７)が0.423、ベンゼンは０であった。つまりジメチルベンズアミド化合物(９４)と(９６)ではそれほど極性の差はないが、部分的にベンゼンとキノキサリンではキノキサリンが極性を有するために、耐熱性の保持と溶解性の向上に影響を与えたものと考えられる。

以上の結果をまとめると、芳香族ポリアミド、ポリイミドに剛直でかつ屈曲構造を導入することは高い耐熱性を保持しつつ各種有機溶媒に対する溶解性を向上させるのに大きな効果があったことが実証された。同時に極性基を導入することはポリアミド、ポリイミドの耐熱性の保持と溶解性の向上に寄与することも証明された。

MOPAC計算から導き出された(９４)-(９６)の最安定化構造から類推して、三次元的にかさ高い構造の導入も溶解性の向上に有意であることが示唆された。そこで、o-テルフェニル構造に比較して非常に三次元的にかさ高いトリプチセン構造に着目し、この構造を導入したポリアミド、ポリイミドを合成した。まずトリプチセン構造の３つのベンゼン環のうちの１つをp-フェニレンジアミン構造に置換した2,5-トリプチセンジアミンをモノマーとしてポ

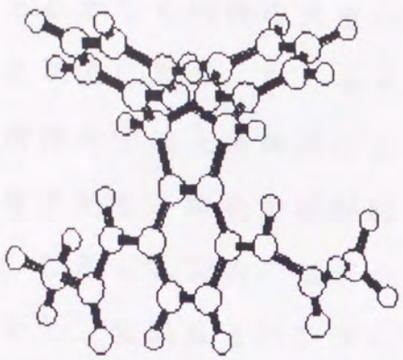
リアミドを合成しその諸性質について検討したところ、高い耐熱性は維持されたものの、あまり溶解性の改善は成し得なかった。

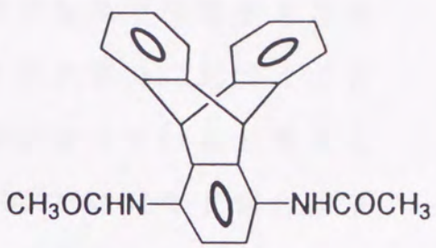
しかしトリプチセン構造の３つのベンゼン環の２つにそれぞれ逆向きに１つずつアミノ基を導入した2,7-トリプチセンジアミンをモノマーとして合成したポリアミドは、ガラス転移点などの耐熱性は2,5-トリプチセンジアミンからのポリアミドとほぼ同じであったにもかかわらず、溶解性は大幅に改善された。一般にガラス転移点が等しいということは自由体積理論から推察すると類似の構造であれば分子鎖間のパッキングはほぼ等しいことになり、溶解性もあまり変わらないはずである。

そこでこの要因を検討すべく、両者のジアミンのジアセトアミド誘導体(2,5-ジアセトアミドトリプチセン(９９), 2,7-ジアセトアミドトリプチセン(１００))について前述同様PM3法にてMOPAC計算を行った。計算により導き出された最安定化構造をFig. 6に、双極子モーメントをTable 25に示す。

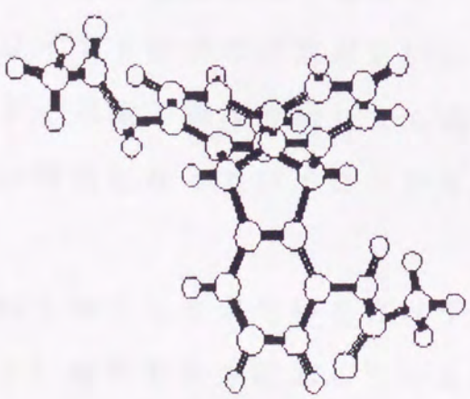
双極子モーメントの結果では、2,5-位の(９９)の方が極性の大きいアミド結合が１つのベンゼン環に集中するためトリプチセン構造全体としては極性が非常に大きくなり、双極子モーメントは5.048であった。それに反して2,7-位の(１００)はアミド結合が別々のベンゼン環にしかも逆向きに存在するために2,5-位よりも極性はかなり小さくなり、その値は2.774であった。

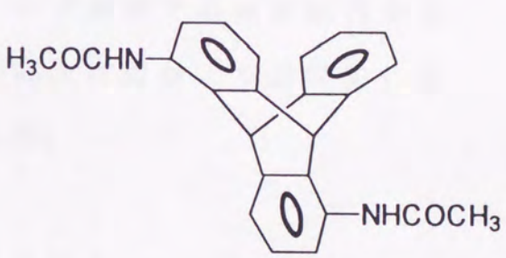
ところがFig. 8,9に示した最安定化構造の立体構造から考察すると、(９９)の2,5-位に存在するアミド結合が分子間水素結合する場合、かさ高いトリプチセン構造を互いに外側に向けて水素結





99





100

Fig. 6 The most stabilized structures of amide model compounds calculated by PM3 method using MOPAC program.

合するしかなく極性の大きいアミド結合は多数のベンゼン環に囲まれた状態になり、いくらトリプチセン構造全体で極性が大きくても溶媒分子は立体障害により分子間水素結合部分に近づくことは困難であり、極めて溶媒和しにくい状態になっていると考えられる。しかし2,7-位のモデル化合物(１００)ではアミド結合がトリプチセンの異なるベンゼン環に逆向きに存在するため、分子鎖間で水素結合しても(９９)のようにアミド結合部分の周囲を多数のベンゼン環で取り囲むようなことはなく、(９９)よりも(１００)の方が溶媒和しやすいと考えられる。このことは三次元的にかさ高くしかも屈曲している構造をポリアミド、ポリイミドの側鎖よりも主鎖に直接導入することにより、分子鎖内でアミド結合もしくはイミド結合の位置が互いに離れ、分子鎖間での水素結合や双極子－双極子相互作用しても高分子の高次構造がより溶媒和しやすい構造となっていることが推測される。

以上のことをまとめると以下の４点となる。

（１）剛直でかつ屈曲している構造のポリアミド主鎖への導入は、高いガラス転移点を保持しつつ各種有機溶媒への溶解性を高めるのに効果があった。

（２）ポリアミド、ポリイミド構造中に極性基を導入することは耐熱性の保持と溶解性の向上に有意であった。

（３）三次元的にかさ高い構造をポリアミド、ポリイミドの構造に導入することは高い耐熱性を保持しつつ溶解性を改善するのに効果があった。

（４）三次元的にかさ高くかつ屈曲している構造をポリアミド主鎖中に導入することは、側鎖に導入するよりも溶解性の向上に大きな効果があった。

文献

1) H. Vogel, C. S. Marvel, *J. Polym. Sci.*, **50**, 511(1961).

2) L. Plummer, C. S. Marvel, *J. Polym. Sci.*, **A**, **2**, 2559(1964); L. Plummer, C. S. Marvel, *ibid.*, **A**, **3**, 417(1964).

3) P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press (1953).

4) Du Pont社, 日特公 昭35-14399; H. F. Mark, S. M. Atlas, N. Ogata, *J. Polym. Sci.*, **61**, S 49(1962).

5) W. M. Edwards, U. S. P., 2880230(1959); *ibid.*, 2900369(1959); *ibid.*, 3179614(1965); *ibid.*, 3179631(1965); *ibid.*, 3179634 (1965); A. L. Endley, *ibid.*, 119631(1965).

6) P. W. Morgan, et. al., *J. Polym. Sci.*, **40**, 289(1959).

7) P. W. Morgan, *J. Polym. Sci.*, **C**, **4**, 1075(1963).

8) P. W. Morgan, "Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods", Interscience (1965).

9) 岩倉義男, 今井淑夫, "重縮合・重付加系高分子" 誠文堂新光社 1964.

10) 神戸博太郎編, "高分子の耐熱性", 培風館 1970.

11) 三田達, 工業化学雑誌, **73**, 107(1970).

12) 緒方直哉, "講座 重合反応論 (9) 重縮合", 化学同人 1971.

13) 神戸博太郎編, "高分子の熱分解と耐熱性", 培風館 1974.

14) 緒方直哉, 高分子, **24**, 796(1975).

15) 米谷穣, 田丸貞司, 高分子, **34**, 998(1985).

16) 佐藤文彦, 中島博之, 高浜隆, 鈴木康弘, 井上正巳, "耐熱・絶縁材料",

共立出版 1988.

17) 高分子学会編，"高性能芳香族系高分子材料"，丸善 1990.

18) J. Brandrup, E. H. Immergut, "Polymer Handbook", Interscience (1965).

19) M. I. Bessonov, N. P. Kuznetzov, "Polyimides", Plenum (1984).

20) A. Tonelli, *J. Chem. Phys.*, **52**, 4749(1970).

21) 上田充，高分子，**41**, 762(1992).

22) J. F. Brown Jr., *J. Polym. Sci.*, **C-1**, 83(1963).

23) 尾崎庄一郎，高分子，**15**, 110(1965).

24) M. M. Tessler, *J. Polym. Sci.*, **A-1**, **4**, 2521(1961).

25) J. Weiss, C. H. Collins, J. Sucher, N. Carciello, *Ind. Eng. Chem., Product Res. Devel.*, **3**(2), 73(1964).

26) W. B. Black, J. Prestone, "High-Modulus Wholly Aromatic Fibers" Mercer Dekker(1973).

27) S. S. Hirsch, M. R. lilyquist, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 305(1966).

28) V. V. Rode, *J. Polym. Sci.*, **A-1**, **6**, 1351(1963).

29) W. Wrasidro, R. Empey, *J. Polym. Sci.*, **A-1**, **5**, 1513 (1962).

30) R. C. Kausen, *Mater. Design Eng.*, **58**(8), 95(1964).

31) P. E. Cassidy, "Thermally Stable Polymers", Dekker, (1980).

32) 石川欣造編，"最新高分子材料技術総覧"，産業技術サービスセンター，1980.

33) C. E. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abramo, C. E. Beer, W. M. Edwards, K. L. Olivier, *J. Polym. Sci.*, Part A, **3**, 1373(1965)

34) C. E. Sroog, *J. Polym. Sci., Makromol. Rev.*, **11**, 161(1976)

35) Du Pont社, 日特公, 昭37-97.

36) F. Grundschober, U. S. Pat., 3533996(1967).

37) F. Grundschober, J. Sambeth, U. S. Pat., 3380964(1968).

38) J. V. Crivello, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **11**, 1185(1973).

39) A. K. St. Clair, T. L. St. Clair, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 9(1982).

40) T. T. Serafini, P. Delvigs, G. R. Lightsey, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 314(1976).

41) A. K. St. Clair, T. L. St. Clair, *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 314(1976).

42) R. W. Lauver, J. Polym. Sci., *Polym. Chem. Ed.*, **17**, 2529(1979).

43) P. J. Dynes, R. M. Panos, C. L. Hamermesch, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1059(1980).

44) S. E. Delos, R. K. Schellenberg, J. E. Smedley, D. E. Kranbuehl, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4295(1982).

45) R. F. Kovar, G. F. L. Ehlers, F. E. Arnold, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 1081(1977).

46) N. Bilow, A. L. Landis, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, **19**(2), 23(1978).

47) P. M. Hergenrother, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, **C19**, 1(1980)

48) P. M. Hergenrother, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 3131 (1982).

49) F. W. Harris, A. Pamidimukkala, R. Gupta, S. Das, T. Wu, G. Mock, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A21**, 1117(1984).

50) 今井淑夫，機能材料，**9**(3)，14(1989).

51) 甲藤卓之，高分子加工，**37**，598(1988).

52) A. S. Hay, *J. Polym. Sci.*, **58**, 581(1962).

53) A. S. Hay, *J. Eng. Sci.*, **16**, 1(1976).

54) T. E. Attwood, D. A. Barr, T. King, A. B. Newton, J. B. Rose, *Polymer*, **18**, 359(1977).

55) R. N.Johnson, A. G. Farnham, R. A. Clendinning, W. F. Hale, C. N. Merriam, *J. Polym. Sci.*, Part-A, **5**, 2375(1967).

56) T. E. Attwood, P. C. Dawson, J. L. Freeman, L. R. Hoy, J. B. Rose, *Polymer*, **22**, 1096(1981).

57) E. Radlmann, W. Scheitt, G. E. Nischk, *Makromol. Chem.*, **130**, 45(1969).

58) General Electric社，日特公，昭60-32642.

59) P. C. Dawson, D. J. Blundell, *Polymer*, **21**, 577(1980).

60) D. P. Jones, D. C. Leach, D. R. Moore, *Polymer*, **26**, 1385(1985).

61) General Electric社，日特開，昭56-852.

62) General Electric社，日特開，昭58-103529.

63) 高分子学会編，"高分子新素材便覧"，丸善 1989.

64) R. W. Lenz, W. K. Carvington, *J. Polym. Sci.*, **48**, 333 (1959).

65) R. W. Lenz, C. E. Handlovits, *J. Polym. Sci.*, **53**, 167 (1960).

66) R. W. Lenz, C. E. Handlovits, H. A. Smith, *J. Polym. Sci.*, **58**, 351(1962).

67) T. L. St Clair, A. K. St Clair, E. N. Smith, (F. W. Harris, R.B. Seymour ed), "Structure-Solubility Relationships in

Polymers" Academic Press (1977).

68) 緒方直哉, 高分子化学, **30**, 424(1973).

69) K. Kuze, S. Miwa, *Kogyo Kagaku Zasshi,* **71**, 443(1968).

70) J. H. Kawakami, G. T. Kwiatkowski, G. L. Brode, A. W. Bedwin, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.,* **12**, 565(1974).

71) H. Manami, M. Nakazawa, Y. Oishi, M. Kakimoto, Y. Imai, *J. Polym. Sci.,* Part-A, *Polym. Chem.,* **28**, 465(1990).

72) S. I. Ahanori, M. H. Litt, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.,* **12**, 639(1974).

73) S. W. Schalaby, R. C. Lapinski, E. A. Turi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.,* **12**, 2891(1974).

74) M. Dror, M. Levy, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.,* **13**, 171(1974).

75) C. P. Yang, Y. Oishi, M. Kakimoto, Y. Imai, *J. Polym. Sci., Part-A, Polym. Chem.,* **27**, 3895(1989).

76) Y. Iwakura, K. Uno, Y. Imai, M. Fukui, *Makromol. Chem.,* **77**, 41(1964).

77) G. S. Kolensnikov, O. Y. Fedotova, G. S. Matvelashvili, E. V. Gutsalyuk, *Vysokomol. Soedin., Ser. A,* **12**, 528(1970); *Chem. Abs.,* **73**, 4238p(1970); G. S. Kolensnikov, O. Y. Fedotova, G. S. Matvelashvili, *ibid,* **14**, 608(1972); *Chem. Abs.,* **77**, 20264g(1972).

78) Y. Imai, N. N. Maldar, M. Kakimoto, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.,* **23**, 1797(1985).

79) F. Akutsu, K. Matsuo, K. Naruchi, M. Miura, *Polymer Commun.,* **30**, 182(1987).

80) Y. Oishi, H. Takada, M. Yoneyama, M. Kakimoto, Y. Imai, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **28**, 1763(1990).

81) H. J. Jeong, Y. Oishi, M. Kakimoto, Y. Imai, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **28**, 3293(1990).

82) M. Xie, Y. Oishi, M. Kakimoto, Y. Imai, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **29**, 55(1991).

83) H. J. Jeong, Y. Oishi, M. Kakimoto, Y. Imai, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **29**, 767(1991).

84) G. Liou, M. Maruyama, M. Kakimoto, Y. Imai, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **31**, 2499(1993).

85) M. Kakimoto, Y. S. Negi, Y. Imai, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 1787(1985).

86) F. Akutsu, H. Hirata, H. Hayashi, M. Miura, K. Nagakubo, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **6**, 215(1985).

87) F. Akutsu, H. Hayashi, M. Miura, K. Nagakubo, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **6**, 407(1985).

88) F. Akutsu, H. Hayashi, M. Miura, K. Nagakubo, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **6**, 475(1985).

89) F. Akutsu, H. Takeyama, M. Miura, K. Nagakubo, *Makromol. Chem.*, **186**, 483(1985).

90) F. Akutsu, A. Suzuki, F. Saitoh, K. Naruchi, M. Miura, K. Nagakubo, *Makromol. Chem.*, **188**, 1253(1987).

91) F. Akutsu, T. Kataoka, K. Naruchi, M. Miura, K. Nagakubo, Polymer, **28**, 1787(1987).

92) G. Liou, Y. Oishi, M. Kakimoto, Y. Imai, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **29**, 995(1991).

93) A. E. Lozano, J. D. Abajo, J. G. De La Campa, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **31**, 1203(1993).

94) A. E. Lozano, J. G. De La Campa, J. D. Abajo, J. Preston, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **31**, 1383(1993).

95) G. Liou, M. Kakimoto, Y. Imai, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **31**, 3265(1993).

96) A. E. Lozano, J. G. De La Campa, J. D. Abajo, J. Preston, *Polymer*, **35**, 872(1994).

97) A. E. Lozano, J. G. De La Campa, J. D. Abajo, J. Preston, *Polymer*, **35**, 1317(1994).

98) C. P. Yang, J. H. Lin, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **32**, 423(1994).

99) J. M. Augl, J. V. Duffy, *J. Polym. Sci. Part A-1*, **9**, 1343(1971).

100) J. M. Augl, *J. Polym. Sci. Part A-1*, **9**, 3145(1971).

101) Y. Imai, N. N. Maldar, M. Kakimoto, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 2189(1985).

102) F. Akutsu, S. Kuze, K. Matsuo, K. Naruchi, M. Miura, *Makromol. Chem., Rapid. Commun.*, **11**, 673(1990).

103) H. J. Jeong, Y. Oishi, M. Kakimoto, Y. Imai, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **29**, 39(1991).

104) H. J. Jeong, M. Kakimoto, Y. Imai, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **29**, 1691(1991).

105) T. Matsuura, Y. Hasuda, S. Nishi, N. Yamada, *Macromolrcules,* **24**, 5001(1991).

106) S. Z. D. Cheng, F. E. Arnold Jr., A. Zhang, S. L. C. Hsu, F. W. Harris, *Macromolrcules,* **24**, 5856(1991).

107) G. Liou, M. Maruyama, M. Kakimoto, Y. Imai, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.,* **31**, 3273(1991).

108) H. J. Jeong, A. Kobayashi, M. Kakimoto, Y. Imai, *Polym. J.,* **26**, 373(1994).

109) F.Akutsu, T. Kataoka, H. Shimizu, K. Naruchi, M. Miura, *Macromol. Chem. Rapid Commun.,* **15**, 411(1994).

110) F. W. Harris, W. A. Feld, L. H. Lanier, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.,* **26**, 421 (1975).

111) G. R. Husk, P. E. Cassidy, K. L. Gebert, *Macromolrcules,* **21**, 1234(1988).

112) S. Z. D. Cheng, S. K. Lee, J. S. Barley, S. L. C. Hsu, F. W. Harris, *Macromolrcules,* **24**, 1883(1991).

113) T. Matsuura, M. Ishikawa, Y. Hasuda, N. Yamada, *Macromolrcules,* **25**, 3540(1991).

114) S. Ando, T. Matsuura, S. Sasaki, *Macromolrcules,* **25**, 5858(1991).

115) R. A. Dine-Hart, B. J. Moore, W. W. Wright, *J. Polym. Sci.,* B-2, 369(1964).

116) P. D. Bartlett, F. D. Greene, *J. Am. Chem. Soc.,* **76**, 1088(1954).

117) E. Hoffmeister, J. E. Kropp, T. L. Mcdowell, R. H. Michel, W. L. Rippie, *J. Polym. Sci., Part A-1,* **7**, 55(1969).

118) A. K. Mikitaev, V. V. Korshak, Kh. Kh. Gurdliev, V. N. Pryadko, *Vysokomol. Soedin., Ser B,* **25**, 845(1983); *Chem. Abs.*, **100**, 86198p(1984).

119) T. W. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3126(1960).

120) B. F. Malichenko, L. M. Goncharenko, *Vysokomol. Soedin., Ser. A,* **18**, 687(1976); *Chem. Abs.*, **86**, 180682q(1976).

121) P. C. Bizzarri, C. D. Casa, A. Monaco, *Polymer,* **21**, 1064(1980).

122) P. C. Bizzarri, C. D. Casa, A. Monaco, *Polymer,* **22**, 1263(1981).

123) Z. B. Li, M. Ueda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 3063 (1984).

124) J. K. Fincke, G. R. Wilson, R. Glenn, *Ger., Offen.*, 1808128(1969).

125) M. M. Koton, Yu N. Sazanov, *J. Therm. Anal.*, **7**, 165(1975).

126) 神保進，伊藤雅美，大友喜久雄，日特公 昭61-247736.

127) 神保進，伊藤雅美，大友喜久雄，日特公 昭61-57621.

128) J. Garapon, J. K. Stille, *Macromolecules,* **10**, 627(1977).

129) C. F. H. Allen, F. P. Pingert, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2643(1942).

130) R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill, (荒木峻，益子洋一郎，山本修訳) 有機化合物のスペクトルによる同定法 第４版，東京化学同人 1983.

131) F. Higashi, S. Ogata, Y. Aoki, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 2081(1984).

132) F. Higashi, N. Akiyama, S. Ogata, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 913(1984).

133) D. W. Krevelen, "Properties of polymers, their estimation and correlation with chemical structure", 2nd Ed. Elsevier, New York 1976.

134) J. P. Brown, A. J. Power, *Polym. Degrad. Stabil.*, **4**, 379(1982).

135) J. A. Kreuz, A. L. Endrey, F. P. Gay, C. E. Sroog, *J. Polym. Sci., A-1,* **4**, 2607(1966).

136) 西崎俊一郎，森脇紀元，工業化学雑誌，**71**，1559(1968).

137) R. P. Clark, *Thermocheica Acta,* **6**, 473(1973).

138) G. F. L. Ehlers, K. R. Fischer, W. R. Powell, *J. Polym. Sci., A-1,* **8**, 3511(1970).

139) 沼田俊一，金城徳幸，高分子論文集，**42**，443(1985).

140) 日本工業規格 JIS K 7120-1987.

141) 日本工業規格 JIS K 7121-1987.

142) 畠山立子，渡辺寧，"金属、無機、高分子材料　第四集" 化学技術広報団，1142(1984).

143) H. Meyer, H. A. Staab, *Liebigs Ann. Chem.*, **724**, 30(1969).

144) L. Rossa, F. Vogtle, *Liebigs Ann. Chem.*, **1981**, 459.

145) 日本化学会編，" 第四版実験化学講座２８　高分子合成" 丸善，1992.

146) 阿久津文彦，工学博士論文，東京工業大学，1989.

147) 久世勝朗，三輪慎治，工業化学雑誌，**71**，443(1968).

148) B. H. Klanderman, J. W. H. Faber, *J. Polym. Sci., A-1,* **6**, 2955(1968).

149) W. L. Rippie, *U. S. Pat.*, 3542734(1970).

150) A. Ya. Chernikov, V. R. Skvarchenko, N. I. Savel'eva, S. N.

Slesarenko, R. A. Sokoreva, V. N. Tsvetkov, Yu. A. Zolotaev, E. I. Kraevskaya, *U. S. S. R. Pat.*, SU 556155(1977); *Chem. Abs.*, **87**, 85502j(1977).

151) A. P. Bogdanov, R. G. Gumen, A. Ya. Chernikhov, K. M. Saldadze, N. K. Ostrovskaya, L. L. Stremovskii, M. N. Yakovlev, S. F. Martynov, O. M. Pavlov, *PCT Int. Appl.* WO 8200648(1982); *Chem. Abs.*, **97**, 93346h(1982).

152) A. K. Mikitaev, V. V. Korshak, Kh. Kh. Gurdaliev, V. N. Pryadko, V. N. Belousov, K. V. Kalmykov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **269**, 127(1983); *Chem. Abs.*, **99**, 6391u(1983).

153) G. V. Kozlov, E. R. Kekharsaeva, V. N. Shogenov, A. S. Beriketov, A. M. Kharaev, A. k. Mikitaev, *Vysokomol. Soedin., Ser. B*, **28**, 3(1986); *Chem. Abs.*, **104**, 208020e(1986).

154) Yu. S. Kochergin, N. G. Tsaloeva, T. I. Kovzeva, O. V. Smirnova, A. K. Mikitaev, I. P. Storozhuk, Yu. S. Zaitsev, *Plast. Massay*, **3**, 26(1986); *Chem. Abs.*, **105**, 7220s(1986).

155) Sh. A. Samsoniya, O. V. Smirnova, V. N. Shogenov, N. G. Tsaloeva, G. V. Kozlov, A. K. Mikitaev, *Izv. Akad. Nauk. Gruz. SSR Ser. Khim.* **14**, 92(1988); *Chem. Abs.*, **110**, 76373j(1989).

156) V. N. Shogenov, O. V. Smirnova, N. G. Tsaloeva, G. V. Kozlov, A. K. Mikitaev, *Plast. Massay*, **10**, 59(1986); *Chem. Abs.*, **106**, 33878c(1987).

157) O. V. Smirnova, A. K. Mikitaev, N. G. Tsaloeva, Polikondensats:

Protessy i Polimery, Nal'chik, **1986**, 182; *Chem. Abs.*, **107**, 176576j(1987); M. T. Salifova, V. A. Guchinov, *ibid,* **1986**, 100; *Chem. Abs.*, **107**, 176577k(1987).

158) Yu. S. Kochergin, T. A. Kulik, I. G. Manets, O. V. Smirnova, N. G. Tsalovea, *U. S. S. R. Pat.*, SU 1435598(1988); *Chem. Abs.*, **110**, 232796g(1989).

159) P. Wilharm, *Ger. Offen.*, DE 4121138(1993).

160) M. Kuritani, Y. Sakata, F. Ogura, M. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 605(1973).

161) H. H. Gibs, C. V. Breder, *Polym. Prepr.*, **15**, 775(1974).

162) B. Enzo, D. P. Silvano, F. Vittorio, P. Mario, *Eur. Polym. J.*, **7**, 387(1971).

163) P. Josef, D. Rudolf, *Eur. Pat., Appl.* EP 253765(1988).

164) L. Friedman, F. M. Logullo, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1549(1963).

165) J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, **10**, 209(1989).

166) MOPAC Ver. 5.0 (QCPE No. 455), J. J. P. Stewart, *QCPE Bull.*, 1989, 9, 10; T. Hirano, *JCPE Newsletter,* **1**(2), 36(1989); Revised as Ver. 5.01 by J. Toyoda, for OS/2 Personal Computers (NEC-9801), *JCPE Newsletter,* **2**(1), 56(1990).

発表論文

本論文に関する既公表論文は以下の通りである。

2章　Preparation and Properties of Polyamides and Polyimides from 4,4"-Diamino-o-terphenyl: Yoshio Kasashima, Hiroaki Kumada, Koji Yamamoto, Fumuhiko Akutsu, Kiyoshi Naruchi, Masatoshi Miura, *Polymer*, in press.

3章　Preparation and Properties of Aromatic Polyamides from 4,4"-o-Terphenyldicarbonyl Dichloride: Yoshio Kasashima, Koji Yamamoto, Nobuyuki Ando, Fumihiko Akutsu, Kiyoshi Naruchi, Masatoshi Miura, *Polym. J.*, **26**(11), 1298-1302(1994).

4章　Synthesis and Properties of Aromatic Polyamides and Polyimides from 9,10-Dihydro-9,10-o-benzeno-anthracene-1,4-diamine: Yoshio Kasashima, Takuya Kaneda, Fumihiko Akutsu, Kiyoshi Naruchi, Masatoshi Miura, *Polym. J.*, **26**(10), 1179-85(1994).

5章　Synthesis and Properties of Aromatic Polyamides from 2,7-Triptycenediamine: Yoshio Kasashima, Takuya Kaneda, Go Saito, Fumihiko Akutsu, Kiyoshi Naruchi, Masatoshi Miura, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**(8), 2693-7(1994).

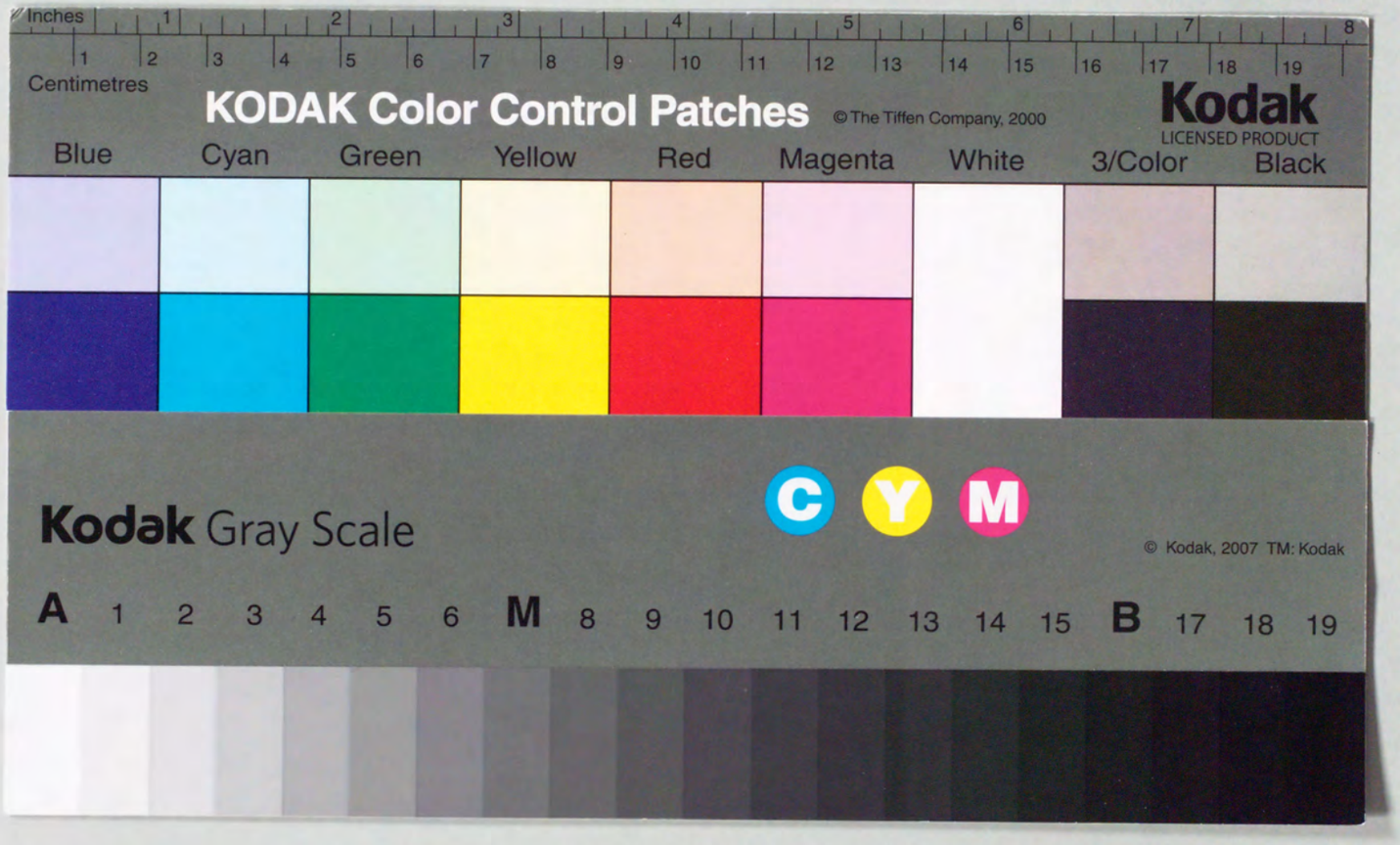
参考論文は以下の通りである。

・4-ビニル安息香酸および3-ビニル安息香酸の象牙質接着剤への応用：笠嶋義夫，原田由紀，阿久津文彦，成智聖司，三浦正敏，中林宣男，高分子論文集，51(2)，121-6(1994)．
・4-ビニルフタル酸およびその無水物の象牙質接着剤への応用：笠嶋義夫，片山義之，阿久津文彦，成智聖司，三浦正敏，中林宣男，高分子論文集，51(2)，127-32(1994)．
・笠嶋義夫，宮田明弘，阿久津文彦，成智聖司，三浦正敏，中林宣男，4-ビニルサリチル酸および4-ビニルアセチルサリチル酸の歯質接着促進モノマーとしての効果：高分子論文集，51(3)，193-9(1994)．

謝辞

本研究を行うにあたり終始懇切丁寧な御指導、御高配を賜りました千葉大学教授成智聖司先生ならびに同大学助教授阿久津文彦先生に深く感謝し厚く御礼申し上げます。また本論文をまとめるにあたり、御指導、御鞭撻を賜りました千葉大学教授岩淵晋先生、同大学教授山田和俊先生に心から感謝申し上げます。また、本研究に行うにあたり終始懇切丁寧なる御指導、御尽力を賜りました千葉大学名誉教授三浦正敏先生に深く感謝し厚く御礼申し上げます。また本研究を行うにあたり御懇切なる御指導、御助力を賜りました千葉大学教授中平隆幸先生、同大学助教授藤田力先生、同大学技官善国麻佐子先生、同大学技官猪木真理先生に心から感謝申し上げます。またいろいろと御助力、御厚情を賜りました東京医科歯科大学医用器材研究所教授中林宣男先生、同大学助教授石原一彦先生、同大学助手渡辺昭彦先生に心から感謝申し上げます。

さらに討論、実験を共に重ねてきた工藤昌章博士(現、丸善石油化学)、熊田浩明氏(現、住友化学)、金田拓也氏(現、東洋製罐)、山本康司氏(現、ブリジストン)、小野研二氏(現、東京電力)、小笠原賢一氏(現、光栄)、安藤信之氏(現、オカモト)、片山義之氏(現、三井・デュポン　ポリケミカル)、宮田明弘氏(現、横浜ゴム)、また現在千葉大学大学院工学研究科の杉山典久氏、斉藤剛氏、高橋賢一氏、大屋敷靖氏、ならびに千葉大学工学部応用化学科高分子合成化学研究室の諸氏に深く感謝致します。


Inches
Centimetres
KODAK Color Control Patches
© The Tiffen Company, 2000
Kodak
LICENSED PRODUCT
Blue
Cyan
Green
Yellow
Red
Magenta
White
3/Color
Black
Kodak Gray Scale
C
Y
M
© Kodak, 2007 TM: Kodak
A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19